



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Facultad de Ciencias Químicas
Carrera de Ingeniería Ambiental

**“Evaluación de la remoción de fármacos por biosorción en aguas
residuales”**

Trabajo de titulación previo a la
obtención del título de Ingeniero
Ambiental

Autores:

Johanna Gabriela Carvajal Arizábala
CI: 0105380349
johannacarvajal120@gmail.com

Diego Antonio Rogel Tinoco
CI: 0704686732
diego.rogelt@gmail.com

Tutora:

Ing. María Eulalia Peñafiel Tenorio Mgt.
CI: 0102608197

Directora:

Ing. María Eulalia Vanegas Peña, PhD
CI: 0103168118

Cuenca, Ecuador

08-enero-2019



RESUMEN

Los medicamentos, empleados para mejorar la calidad de vida de los seres vivos, son eliminados a través de la excreción llegando al agua residual, estos no tienen una buena remoción en las plantas de tratamiento de aguas residuales, es así que, en su descarga llegan a ecosistemas acuáticos causando efectos biocidas en las poblaciones microbianas y de plantas, esta problemática ambiental se origina porque la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales no están diseñadas para la remoción eficiente de estos contaminantes emergentes.

Este trabajo empleó la biosorción para remover los fármacos ciprofloxacina y sulfametoxazol en agua residual tratada (ART), utilizando como adsorbente bagazo de caña y tusa de maíz. Los parámetros de interés fueron el adsorbente, temperatura, concentración de la solución y tiempo de contacto, además la cinética y equilibrio del proceso. Los resultados demuestran que las biomasas son capaces de remover los fármacos en agua residual tratada, pero con eficiencia menor respecto al agua destilada. Se encontró que el proceso tiene gran dependencia del tiempo, alcanzando un alto porcentaje de remoción en los primeros 10 min. La temperatura tiene poca influencia en el proceso, siendo favorable la temperatura ambiente.

Los datos experimentales se ajustaron al modelo cinético de Pseudo Segundo Orden y a los modelos de equilibrio de Freundlich y Brunauer-Emmett-Teller (BET), lo que indica que es una adsorción en multicapas no específica sobre la superficie del adsorbente, indicando que el proceso de adsorción de los dos fármacos en aguas residuales sobre residuos vegetales es favorable.

Palabras clave: Ciprofloxacina. Sulfametoxazol. Biosorción. Bagazo de caña de azúcar. Mazorca de maíz. Tanque agitado. Porcentaje de remoción. Capacidad de adsorción.



ABSTRACT

The medicines, used to improve the quality of life of living beings, are eliminated through excretion reaching the wastewater, these don't have a good removal in the wastewater treatment plants, so that, in their discharge they arrive to aquatic ecosystems causing biocidal effects on microbial and plant populations, this environmental problem appears because most wastewater treatment plants are not designed for efficient removal of these emerging pollutants.

This work used biosorption to remove the drugs ciprofloxacin and sulfamethoxazole in treated wastewater (ART), using sugarcane bagasse and corn cob as adsorbent. The parameters of interest were the adsorbent, temperature, concentration of the solution and contact time, in addition to the kinetics and balance of the process. The results show that biomass is capable of removing drugs in treated wastewater but with less efficiency compared to distilled water. It was found that the process has a great dependence on time, reaching a high percentage of removal in the first 10 min. The temperature has little influence on the process, being ambient temperature favorable.

The experimental data were adjusted to the kinetic model of Pseudo Second Order and to the equilibrium models of Freundlich and Brunauer-Emmett-Teller (BET), which indicates that it's a non-specific multilayer adsorption on the surface of the adsorbent, indicating that the adsorption process of the two drugs in wastewater on plant waste is favorable.

Keywords: Ciprofloxacin. Sulfamethoxazole. Biosorption. Sugarcane bagasse. Corn cob. Batch. Removal percentage. Adsorption capacity.



CONTENIDO

RESUMEN.....	2
ABSTRACT.....	3
ÍNDICE DE TABLAS.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
DEDICATORIA	15
AGRADECIMIENTOS.....	16
INTRODUCCIÓN.....	17
IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.....	18
OBJETIVOS.....	20
General:	20
Específicos:.....	20
HIPÓTESIS.....	20
CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO.....	21
1.1. Aguas residuales	21
1.2. Planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR)	22
1.3. Variables presentes en el agua residual	23
1.4. Contaminantes emergentes (CEs).....	23
1.4.1. Tipos de Contaminantes Emergentes.....	23
1.4.2. Efectos en el ambiente	26
1.4.3. Técnicas de Remoción	27
1.5. Biosorción.....	29
1.5.1. Ventajas.....	30
1.5.2. Desventajas	30
1.5.3. Mecanismos de adsorción	30
1.6. Factores que influyen en la Adsorción	31
1.7. Adsorbente	31
1.8. Biosorbentes	31
1.9. Biomasa en Ecuador	32
1.9.1. Caña de azúcar y tusa de maíz en el Ecuador	32
1.10. Equilibrio de Adsorción	33



1.10.3. Isoterma de Langmuir	33
1.10.2. Isoterma de Freundlich	34
1.10.3. Isoterma de BET	34
1.11. Cinética de Adsorción.....	34
1.11.1. Modelo Pseudo Primer Orden (Ecuación de Lagergren)	34
1.11.2. Modelo Pseudo Segundo Orden	34
1.12. Técnicas de análisis	35
1.12.1. Espectrofotometría UV-VIS	35
1.13. Conductividad Eléctrica	35
CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS	36
2.1. Materiales, Equipos, Reactivos y Biosorbentes.....	36
2.2. Acondicionamiento de las biomosas bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz	37
2.2.1. Métodos.....	37
2.2.2. Caracterización de los biosorbentes	40
2.2.3. Muestreo y Preparación del Agua Residual Tratada (ART).....	40
2.2.4. Evaluación de las aguas residuales tratadas (ART)	42
2.2.5. Preparación de soluciones.....	42
2.2.6. Experimentación de Adsorción	43
2.2.7. Estudio de Equilibrio.....	45
2.2.8. Estudio Cinético.....	47
CAPÍTULO III: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
3.1. Caracterización de las biomosas.....	49
3.1.1. Caracterización Física.....	49
3.1.2. Caracterización Química	49
3.2. Estudio del proceso de Adsorción.....	51
3.2.1. Dosificación de Biomosas de bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz. ..	51
3.2.2. Influencia de los Tiempos de Contacto en la Remoción de la Ciprofloxacina y Sulfametoxazol.	56
3.2.3. Influencia de la Concentración y Temperatura en la Remoción de la Ciprofloxacina y Sulfametoxazol.	58
3.3. Aplicación del Estudio Cinético de Adsorción	63
3.3.1. Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden.....	63



3.4. Modelos de Equilibrio de Adsorción	66
3.5. Comparación de las Biomasas para cada fármaco	70
3.6. Resultados de la Conductividad Eléctrica	71
CONCLUSIONES	73
RECOMENDACIONES	74
BIBLIOGRAFÍA.....	75
ANEXOS.....	85



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Materiales, Equipos, Reactivos y Biosorbentes.....	36
Tabla 2: Dosis del bagazo de caña y tusa de maíz para la CPX y SMX.....	44
Tabla 3: Valores de Densidad Real, Densidad Aparente y Porosidad.....	49
Tabla 4: Valores para la obtención del punto de carga cero.....	49
Tabla 5: Obtención de los sitios ácidos y básicos del bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz.....	49
Tabla 6: Análisis de grupos funcionales del bagazo de caña de azúcar.....	50
Tabla 7: Análisis de grupos funcionales de la tusa de maíz.....	50
Tabla 8: Datos de las variables del agua residual tratada vs. Límite máximo permisible de descarga del Tulsma, libro 6, anexo 1.....	54
Tabla 9: Parámetros para ajustar al Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden, de la CPX con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en ART y AD.....	63
Tabla 10: Parámetros para ajustar al Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden del SMX con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en ART y AD... 65	65
Tabla 11: Resultados de los modelos de Langmuir, Freundlich y BET aplicados a la CPX con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en ART y AD a 20, 30 y 40 °C.	66
Tabla 12: Resultados de los modelos de Langmuir Freundlich y BET, aplicados al SMX con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en ART y AD a 20, 30 y 40 °C.	68
Tabla 13: Comparación del q_{max} a 20°C de las diferentes biomásas utilizadas en el proceso de adsorción con los fármacos CPX y SMX.	70
Tabla 14: Resultados de Conductividad del agua residual con la CPX y SMX y los adsorbentes bagazos de caña de azúcar y tusa de maíz.....	71



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura química de la CPX.	26
Figura 2: Estructura química del SMX.	26
Figura 3: Rutas de medicamentos al Medio Ambiente. Fuente: Quesada, Jáuregui, Wihelm, & Delmas, 2009.	27
Figura 4: Superficie cultivada de la biomasa caña de azúcar de los años 2014 al 2018. Fuente: (MAGAP, 2018a).....	32
Figura 5: Producción total y rendimiento de la biomasa caña de azúcar de los años 2014 al 2018. Fuente: (MAGAP, 2018a).....	32
Figura 6: Superficie cultivada de maíz duro seco de los años 2014 al 2018. Fuente: (MAGAP, 2018b)	33
Figura 7: Producción total y rendimiento de la biomasa de maíz duro seco de los años 2014 al 2018. Fuente: (MAGAP, 2018b)	33
Figura 8: Selección del bagazo de caña de azúcar. Fuente: Autores.	37
Figura 9: Selección de la tusa de maíz. Fuente: Autores.	37
Figura 10: Despulpado del bagazo de caña. Fuente: Autores.	37
Figura 11: Lavado del bagazo de caña. Fuente: Autores.	38
Figura 12: Secado del bagazo de caña de azúcar de forma natural. Fuente: Autores.	38
Figura 13: Secado del bagazo de caña usando la estufa. Fuente: Autores.	38
Figura 14: Molido del bagazo de caña. Fuente: Autores.	39
Figura 15: Molido de la tusa de maíz. Fuente: Autores.	39
Figura 16: Tamizado del bagazo de caña y tusa de maíz. Fuente: Autores.	39
Figura 17: Lavado de la tusa de maíz. Fuente: Autores.	39
Figura 18: Secado de la tusa de maíz. Fuente: Autores.	40
Figura 19: Ubicación de la Planta de Tratamiento de Aguas residuales de Ucubamba. Fuente: Google Maps.	40
Figura 20: Partes de la PTAR de Ucubamba. Fuente: Etapa EP.....	41
Figura 21: Laguna de Maduración 2 de la PTAR de Ucubamba. Fuente: Autores.....	42
Figura 22: Resultado del barrido en el UV-VIS para CPX en agua residual. Fuente: Autores.	43
Figura 23: Resultado del barrido en el UV-VIS para CPX en agua destilada. Fuente: Autores y CEA.	43
Figura 24: Resultado del barrido en el UV-VIS para SMX en agua residual. Fuente: Autores.	44
Figura 25: Resultado del barrido en el UV-VIS para SMX en agua destilada. Fuente: Autores y CEA.	44
Figura 26: Influencia de la dosificación de biomasa en la capacidad de adsorción de la CPX con bagazo de caña de azúcar en ART vs AD. Fuente: Autores y CEA.....	51
Figura 27: Influencia de la dosificación de biomasa en la capacidad de adsorción y remoción de la CPX con tusa de maíz en ART vs AD. Fuente: Autores y CEA.....	52



Figura 28: Influencia de la dosificación de biomasa en la capacidad de adsorción y remoción de la SMX con bagazo de caña de azúcar en ART vs AD. Fuente: Autores y CEA	53
Figura 29: Influencia de la dosificación de biomasa en la capacidad de adsorción y remoción de la SMX con tusa de maíz en ART vs AD. Fuente: Autores y CEA.	53
Figura 30: Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de la CPX con bagazo de caña de azúcar en ART vs AD. Fuente: Autores y CEA.	56
Figura 31: Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de la CPX con tusa de maíz en ART vs AD. Fuente: Autores y CEA.....	57
Figura 32: Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción del SMX con Bagazo de caña de azúcar en ART vs AD. Fuente: Autores y CEA	57
Figura 33: Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción del SMX con tusa de maíz en ART vs AD. Fuente: Autores y CEA.....	58
Figura 34: Capacidad de adsorción (q_e) de la CPX a 20, 30 y 40°C con bagazo de caña de azúcar en ART. Fuente: Autores.....	59
<i>Figura 35: Capacidad de adsorción (q_e) de la CPX con bagazo de caña de azúcar en ART vs AD a 20°C. Fuente: Autores y CEA.</i>	<i>59</i>
Figura 36: Capacidad de adsorción (q_e) de la CPX a 20, 30 y 40°C con tusa de maíz en ART. Fuente: Autores.	60
Figura 37: Capacidad de adsorción (q_e) de la CPX con tusa de maíz en ART vs AD a 20°C. Fuente: Autores y CEA	60
Figura 38: Capacidad de adsorción (q_e) de SMX a 20, 30 y 40°C con bagazo de caña de azúcar en ART. Fuente: Autores.....	61
Figura 39: Capacidad de adsorción (q_e) de SMX a 20°C con bagazo de caña de azúcar en ART y AD. Fuente: Autores y CEA.....	61
Figura 40: Capacidad de adsorción (q_e) de SMX a 20, 30 y 40°C con tusa de maíz en ART. Fuente: Autores	62
Figura 41: Capacidad de adsorción (q_e) de SMX a 20°C con tusa de maíz en ART y AD. Fuente: Autores y CEA	62
Figura 42: Datos experimentales vs Modelos Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden para CPX y bagazo de caña de azúcar.	64
Figura 43: Datos experimentales vs Modelos Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden para CPX y tusa de maíz.	64
Figura 44: Datos experimentales vs Modelos Pseudo Primer y Segundo Orden para SMX y bagazo de caña de azúcar. Fuente: Autores	65
Figura 45: Datos experimentales vs Modelos Pseudo Primer y Segundo Orden para SMX y tusa de maíz. Fuente: Autores.	66
Figura 46: Comparación de los datos experimentales y calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich y BET para CPX y bagazo de caña de azúcar a 20°C. Fuente: Autores.	67
Figura 47: Comparación de los datos experimentales y calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich y BET para CPX y tusa de maíz a 20°C. Fuente: Autores.....	68



Figura 48: Datos experimentales vs isothermas de Langmuir, Freundlich y BET para SMX y bagazo de caña de azúcar a 20°C. Fuente: Autores	69
Figura 49: Datos experimentales vs isothermas de Langmuir, Freundlich y BET para SMX y tusa de maíz a 20°C. Fuente: Autores	70
Figura 50: Pseudo Primer Orden lineal para CPX y bagazo de caña de azúcar. Fuente: Autores	85
Figura 51: Pseudo Segundo Orden lineal para CPX y bagazo de caña de azúcar. Fuente: Autores	85
Figura 52: Pseudo Primer Orden lineal para CPX y mazorca de maíz. Fuente: Autores	85
Figura 53: Pseudo Segundo Orden lineal para CPX y mazorca de maíz. Fuente: Autores	85
Figura 54: Pseudo Primer Orden lineal para SMX y bagazo de caña de azúcar. Fuente: Autores	86
Figura 55: Pseudo Segundo Orden lineal para SMX y bagazo de caña de azúcar. Fuente: Autores	86
Figura 56: Pseudo Primer Orden lineal para SMX y tusa de maíz. Fuente: Autores.....	86
Figura 57: Pseudo Segundo Orden lineal para SMX y tusa de maíz. Fuente: Autores...	86
Figura 58: Isotherma lineal de adsorción de Langmuir para CPX con bagazo de caña a 20°C. Fuente: Autores.	87
Figura 59: Isotherma lineal de adsorción de Langmuir para CPX con tusa de maíz a 20°C. Fuente: Autores.	87
Figura 60: Isotherma Lineal de Adsorción de Freundlich para CPX con bagazo de caña a 20°C. Fuente: Autores.	87
Figura 61: Isotherma Lineal de adsorción de Freundlich para CPX con tusa de maíz a 20°C. Fuente: Autores.	87
Figura 62: Isotherma Lineal de Adsorción de BET para CPX con bagazo de caña a 20°C. Fuente: Autores.	88
Figura 63: Isotherma Lineal de Adsorción de BET para CPX con tusa de maíz a 20°C. Fuente: Autores.	88
Figura 64: Isotherma lineal de adsorción de Langmuir para SMX con bagazo de caña a 20°C. Fuente: Autores	88
Figura 65: <i>Isotherma lineal de adsorción de Langmuir para SMX con tusa de maíz a 20°C. Fuente: Autores</i>	88
Figura 66: Isotherma Lineal de adsorción de Freundlich para SMX con bagazo de caña a 20°C. Fuente: Autores	89
Figura 67: Isotherma Lineal de adsorción de Freundlich para SMX con tusa de maíz a 20°C. Fuente: Autores	89
Figura 68: Isotherma Lineal de Adsorción de BET para SMX con bagazo de caña a 20°C. Fuente: Autores	89
Figura 69: Isotherma Lineal de Adsorción de BET para SMX con tusa de maíz a 20°C. Fuente: Autores	89



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Johanna Gabriela Carvajal Arizábala en calidad de autora y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Evaluación de la remoción de fármacos por biosorción en aguas residuales", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 8 de enero de 2020

Johanna Gabriela Carvajal Arizábala

0105380349



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Diego Antonio Rogel Tinoco en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Evaluación de la remoción de fármacos por biosorción en aguas residuales", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 8 de enero de 2020

Diego Antonio Rogel Tinoco

0704686732



Cláusula de Propiedad Intelectual

Johanna Gabriela Carvajal Arizábala autora del trabajo de titulación "Evaluación de la remoción de fármacos por biosorción en aguas residuales" certifica que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de sus autores.

Cuenca, 8 de enero de 2020

Johanna Gabriela Carvajal Arizábala

0105380349



Cláusula de Propiedad Intelectual

Diego Antonio Rogel Tinoco autor del trabajo de titulación "Evaluación de la remoción de fármacos por biosorción en aguas residuales" certifica que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de sus autores.

Cuenca, 8 de enero de 2020

Diego Antonio Rogel Tinoco

0704686732



DEDICATORIA

Johanna Carvajal:

Dedico este proyecto a mis padres Manuel y María, quienes han sido un gran soporte a lo largo de mi vida, gracias por la enseñanza que me brindaron para ser mejor persona cada día y sobre todo gracias por no dejar que me rindiera ni me diera por vencida, siempre han dicho que mis logros son sólo míos, pero cada logro mío es también suyo. Al resto de mi familia por estar presente y por el apoyo moral que me brindaron en toda mi etapa académica

A mis amigos y amigas que han estado casi siempre llenando de experiencias increíbles mi vida, gracias por los momentos malos y los buenos y por demostrar una amistad sincera.

Diego Rogel

Este trabajo va dedicado a mis padres que siempre me han apoyado y enseñado el valor del esfuerzo, la constancia y nunca darme por vencido por más dura que se la situación, a pesar de la distancia siempre estuvieron presentes en mi mente siendo el motor para alcanzar este logro, también va dedicado a todos mis familiares y amigos que me alentaron con sus palabras de apoyo a terminar este trabajo, a no rendirme y siempre ser mejor persona.



AGRADECIMIENTOS

Nuestros sinceros agradecimientos para el Centro de Estudios Ambientales (CEA) y el Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos (CESEMIN) de la Universidad de Cuenca por permitirnos realizar los análisis en sus respectivas instalaciones.

A la Planta de Tratamiento de Ucubamba de la ciudad de Cuenca, por brindarnos las muestras con las cuales realizamos el estudio requerido.

Queremos agradecer a la Ing. María Eulalia Peñafiel, Mgt, directora de nuestra tesis que, gracias a su apoyo, conocimientos, tiempo y confianza, nos ha permitido lograr nuestras metas a lo largo de esta investigación.

A la Dra. María Eulalia Vanegas, quien nos brindó la confianza para realizar este proyecto, gracias por la acogida y la oportunidad.

A la Dra. María Fernanda Uguña y a la Dra. Mayra Vera, quienes con su apoyo, consejos y enseñanzas se pudo llevar a cabo la investigación.

Al Ing. Daniel Bermejo y a la Ing. Diana Brazales, gracias por la guía impartida en laboratorio y por el buen ambiente de trabajo que generaron para con nosotros.

Y, por último, a cada persona que nos brindó su apoyo incondicional, sus consejos y palabras de aliento que nos ayudaron a culminar con nuestra tesis.



INTRODUCCIÓN

La búsqueda de optimizar las condiciones de vida de la población ha hecho que el sector industrial elabore varios nuevos productos que han permitido mejorar las expectativas de vida y han contribuido al incremento de la población mundial. Dentro de estos, se encuentran los medicamentos, que han llegado ser uno de los productos más consumidos por la población de todo el mundo y según las investigaciones realizadas en la última década, su consumo masivo está provocando la contaminación de los ecosistemas, especialmente el agua, por ser muchos de ellos persistentes, bioacumulantes y biomagnificantes (Rocha, Peralta, & Zavala, 2015), este tipo de compuestos han sido llamados contaminantes emergentes y dentro de ellos están también, aditivos industriales, surfactantes, plaguicidas, compuestos químicos y los fármacos. Investigaciones han demostrado que estos productos pueden alterar las funciones vitales de seres vivos a pesar de las concentraciones a los que se encuentran en el medio, en partes por millón o partes por trillón, la mayoría de estos productos y sus residuos no están regulados o reglamentados en diferentes países (Kuster et al., 2008) convirtiéndose en una principal problemática para la salud y seguridad para el ambiente (García, Gortáres, & Droguí, 2011). Una de las principales razones por las cuales los contaminantes emergentes llegan al medio acuático es debido a que las aguas residuales no han sido sometidas a un tratamiento de remoción adecuado, esto se debe principalmente a que las plantas de tratamiento no constan con un diseño adecuado para tratar este tipo de compuestos, es así que gran parte de ellos entran al medio acuático. (Dougherty, Swarzenski, Dinicola, & Reinhard, 2010).

En la actualidad han surgido diferentes mecanismos para una remoción eficaz de este tipo de contaminantes, así se ha probado técnicas como la ultrafiltración (Palacio, Rivas, & Urbano, 2018), membranas (Shariati et al., 2010), fotodegradación (Gimeno, García-Araya, Beltrán, Rivas, & Espejo, 2016), y adsorción con distinto tipo de materiales como carbones activos (Zhang, Han, Gu, Fang, & Bai, 2017), nanomateriales (Chen, Gao, & Li, 2015), residuos orgánicos (Wu et al., 2015). Y como lo afirma Silva et al. (2018), cada una de estas tecnologías tiene un costo y eficiencia diferente, y si bien muchas de ellas han dado muy buenos resultados, la necesidad de contar con tratamientos eficientes y de bajo costo es imperativo. Por otra parte, los autores afirman que estudios de remoción de contaminantes emergentes, especialmente fármacos, en aguas residuales reales son muy escasos y que estos son necesarios para tener mayor información para el diseño de sistemas de tratamiento reales.

Por ello, el objetivo de este trabajo es poder evaluar la adsorción de fármacos en residuos vegetales presentes en aguas residuales reales, para ello se usaron las aguas de la planta de tratamiento de Ucubamba de la ciudad de Cuenca en Ecuador, las mismas fueron enriquecidas con los fármacos de estudio.

IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, ciertos contaminantes orgánicos de origen antropogénico llamados "contaminantes emergentes", los cuales son principalmente productos de uso personal, retardantes de llama, fármacos, entre otros, han sido detectados en cuerpos de agua (natural, residuales tratadas, superficiales e incluso agua potable), un estudio realizado en España en 5 plantas de tratamiento de aguas residuales, durante 2 años demostró que la Ciprofloxacina (CPX) y el Sulfametoxazol (SMX) fueron los antibióticos con el nivel de concentración y frecuencia más alto, tanto en las muestras de afluentes (85–100%) como en las de efluentes (79–100%). Las concentraciones máximas están en el rango de 5.3 y 1.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, para aguas residuales sin tratar 1.9 y 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente (Bueno et al., 2012). Otros estudios muestran que el SMX es uno de los antibióticos con mayor presencia en las aguas residuales y además su remoción es muy baja. En 14 países su remoción promedio fue 64.6% en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Luo et al., 2014) y en una investigación realizada en nuestro país, en el año 2013, se evidenció que varios compuestos, entre ellos el SMX sobrevivían al sistema de filtración y potabilización, (Voloshenko-Rossin et al., 2015).

Los contaminantes emergentes llegan a las fuentes de agua superficiales principalmente a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales, (Shimabuku et al., 2016), según Bueno et al. (2012) la capacidad de los procesos secundarios, como filtros biológicos y lodos activados es limitada para la remoción de estos compuestos, debido a que no fueron diseñados para ello, por lo que la presencia de fármacos en las aguas se ha convertido en una creciente preocupación para la salud, la seguridad de los ecosistemas y de las personas (Bolong, Ismail, Salim, & Matsuura, 2009). Las aguas residuales tratadas que salen de las plantas, tienen bajas concentraciones de fármacos (nano o micro gramos), muchos de estos compuestos no son biodegradables debido a su amplia dispersión, por lo que su eliminación puede volverse compleja mediante procesos convencionales de tratamiento (Peña-Álvarez & Castillo-Alanís, 2015).

La persistencia en el medio ambiente de los fármacos (CPX y SMX) según los autores Cortacans, Hernández, Del Castillo, & Montes, (2006) es mayor a 1 año, por lo que pueden acumularse alcanzando niveles biológicamente activos que pueden interactuar con receptores específicos en el hombre y en los animales o ser tóxicos para bacterias, hongos, parásitos, etc. Es un problema para la flora y fauna acuática así también para los humanos, especialmente en aquellos lugares donde los efluentes tratados se utilizan para complementar los suministros de agua potable (Gracia-Lor, Sancho, Serrano, & Hernández, 2012).

Existen numerosos efectos directos de los contaminantes emergentes en el medio ambiente, algunos de estos son la acumulación en el cerebro, hígado y músculos de peces expuestos, alteraciones en el comportamiento y fisiología de insectos, inhibición



en el crecimiento de plantas acuáticas y algas (Cortacans et al., 2006) según Bolong et al., (2009) se producen alteraciones en el sistema endocrino, tanto en los humanos originando la disminución de espermatozoides masculinos, un aumento de cáncer testicular, prostático, ovárico y de mama, como en los animales, generando afecciones en sus funciones reproductivas, ocasionando un decrecimiento en su población, además, estos contaminantes pueden producir masculinización de los gasterópodos (caracoles marinos hembras).

Debido a la alta afluencia de los contaminantes farmacéuticos y sus efectos en humanos, flora y fauna acuática, han surgido nuevas tecnologías para el tratamiento de las aguas residuales tratadas y la remoción de los mismos. (Rajab, Heim, Greco, Helmreich, & Letzel, 2013). Uno de los métodos a emplear a favor del medio ambiente, es la biosorción, que consiste en el uso de diferentes materias orgánicas viva o muerta conocida como biosorbentes o adsorbentes.

A partir de estas problemáticas, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la biosorción de los fármacos CPX y SMX en las aguas tratadas procedentes de la planta de Ucubamba, utilizando adsorbentes naturales como son el bagazo de caña y la tusa de maíz. Se realizará el estudio de algunas variables que pueden afectar del proceso de adsorción y el comportamiento cinético y de equilibrio del proceso, que será valorado a través de varios modelos matemáticos que permitan conocer el tipo de adsorción que se presenta.



OBJETIVOS

General:

Evaluar la remoción de sulfametoxazol y ciprofloxacina en las aguas residuales utilizando bagazo de caña y tusa de maíz mediante la técnica de tanque agitado.

Específicos:

- Evaluar las posibles variables en el agua residual tratada que pueden afectar el proceso.
- Determinar el efecto de los parámetros dosificación, tiempo y concentración del fármaco en el proceso de biosorción.
- Elaborar el estudio tanto cinético como de equilibrio para el proceso de biosorción de los fármacos (Sulfametoxazol y Ciprofloxacina) con los biosorbentes en tanque agitado.
- Establecer comparaciones entre los biosorbentes.

HIPÓTESIS

La remoción de ciprofloxacina y sulfametoxazol en aguas residuales tratadas es posible mediante el método de biosorción, utilizando como biosorbentes bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en tanque agitado.

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1. Aguas residuales

Las aguas residuales son una mezcla de agua pura con un gran número de productos químicos, materia orgánica y metales pesados que se pueden producir a partir de actividades domésticas, industriales y comerciales (Rezania et al., 2015). Las aguas residuales están compuestas por líquidos y sólidos que son transportados por medio del sistema de alcantarillado, los componentes sólidos representan una parte muy pequeña en la mayoría de las descargas, generalmente menos del 0.1% en peso, sin embargo, este pequeño componente dentro de las aguas residuales es el que presenta los principales desafíos para el tratamiento, operación y eliminación de las aguas residuales (Muralikrishna, Manickam, Muralikrishna, & Manickam, 2017). Tipos de aguas residuales:

Existen diferentes tipos de agua residual, los cuales se nombrará a continuación, dando un mayor énfasis a los relacionados con nuestra investigación que son las aguas residuales domésticas e industriales.

- **Aguas residuales pecuarias:** Resultan de actividades ganaderas, llegando a fuentes hídricas naturales a través de la escorrentía superficial y/o subsuperficial, tiene características similares a las domésticas debido a que provienen de residuos generados por animales de granja que por lo general son de sangre caliente.
- **Aguas residuales de origen agrícola:** Se generan a partir de la contaminación por el uso de productos químicos en la agricultura. La contaminación difusa (arrastre, escorrentía superficial y subsuperficial) causada altera fuentes hídricas naturales, desequilibrando su aspecto florístico y faunístico (Magdalia & Rodríguez, 2015).

Según Mansur y Sadoff en el informe de la FAO del año 2018, sobre los contaminantes agrícolas afirman que la agricultura y las actividades pecuarias producen un volumen grande de aguas residuales con heces fecales de animales. El crecimiento poblacional, causa el incremento en la utilización de la tierra, ocasionando un continuo contacto de esta con fertilizantes, pesticidas sintéticos y otros compuestos químicos como los antibióticos, llegando a ecosistemas acuáticos afectando su estructura (FAO, 2018).

- **Aguas residuales domésticas:** También llamadas aguas servidas, son aquellas que tienen un origen residencial y comercial tanto de lugares públicos como privados (FAO, 2005). Su composición va desde aguas con residuos fecales hasta aguas con residuos de limpieza (A. Villanueva & Flores, 2013).

Las excretas de humanos o animales contienen fármacos, estos en su mayoría son administrados por vía oral, inhalatoria, parenteral, intramuscular, entre otras (A. Villanueva & Flores, 2013), una vez dentro del organismo el fármaco es absorbido, distribuido y metabolizado para luego ser eliminado por medio de las heces fecales que se mezclan con el agua, estas son descargadas al alcantarillado público el cual transportará dichas aguas a las plantas de tratamiento (Baawain, Al-Jabril, & Choudril, 2014).

- **Aguas residuales industriales:** Las aguas residuales de tipo industrial son las que provienen de actividades industriales o comerciales (Magdalia & Rodríguez, 2015). Su composición es compleja, puesto que presenta compuestos químicos tanto orgánicos como inorgánicos, al momento de su descarga en fuentes hídricas naturales llegan a afectar la estructura del ecosistema (A. Rodríguez et al., 2006).

La industria farmacéutica por su parte, utiliza gran cantidad de agua para la elaboración de fármacos y antibióticos en sus laboratorios (Tait, 2015). A pesar de los diferentes tratamientos que se puede dar a estas aguas residuales el contenido residual químico es considerable y su eliminación no es total, ocasionando que pequeñas cantidades de fármacos lleguen a lagos y corrientes aumentando la toxicidad de los organismos acuáticos y de especies de bacterias con resistencia antibiótica.

1.2. Planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR)

Una PTAR es una instalación donde se utiliza una combinación de varios procesos (físicos, químicos y biológicos) en el tratamiento las aguas residuales y eliminar contaminantes permitiendo que en su descarga no presente afecciones al lugar donde se la realiza (Anjum, Al-Makishah, & Barakat, 2016).

En las PTAR, se lleva a cabo diferentes niveles de tratamientos, inicialmente se tiene un tratamiento primario donde intervienen procesos como el cribado, sedimentado, flotación, separación de aceites, homogeneización y neutralización (Ramalho, Jiménez Beltrán, & Lora, 2007), garantizando la separación de contaminantes de partículas o sólidos en suspensión (escombros, arena, aceites, grasas y desechos de partículas), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y Demanda Química de Oxígeno (DQO), sin embargo, los residuos coloidales y disueltos no se eliminan en su totalidad mediante estos procesos de separación y, por lo tanto, deben ser eliminados por una etapa de tratamiento secundario, en esta fase para la depuración del agua residual se emplea métodos de naturaleza biológica convencional, actualmente el proceso de lodos activados es el tratamiento más utilizado (Hreiz, Latifi, & Roche, 2015), sin embargo, también es aplicable procesos como lagunas de aireación y estabilización, filtros percoladores, tratamientos anaerobios, entre otros. Por último, tenemos el tratamiento terciario en el que intervienen procesos como filtración usando lechos de arena o antracita, intercambio iónico, ósmosis inversa,

cloración, electrodiálisis y adsorción, estos tratamientos son avanzados pues permiten eliminar mayormente aquellos compuestos que son difíciles de apartar (Vilanova, Santín, & Pedret, 2017).

Los métodos convencionales de las PTAR no eliminan ni degradan los llamados contaminantes emergentes de manera eficiente y, por lo tanto, necesitan un método de tratamiento terciario rentable (Sophia A. & Lima, 2018).

1.3. Variables presentes en el agua residual

Diferentes constituyentes físicos, químicos y biológicos se pueden encontrar en el agua residual, estos deben estar en una concentración adecuada según la Normativa Vigente, es decir que se deben mantener en un límite máximo permisible al momento de su descarga (Ramos Olmos, Sepúlveda Marqués, & Villalobos Moreto, 2003).

Las variables presentes en el agua residual más comunes son: DBO5, DQO, fósforo total, nitratos y nitritos, nitrógeno orgánico, nitrógeno amoniacal, pH, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos volátiles, sólidos suspendidos totales, sólidos totales, sulfatos, sulfuros, sustancias solubles al hexano, coliformes totales, coliformes termotolerantes, helmintos y metales pesados.

1.4. Contaminantes emergentes (CEs)

Los CEs son compuestos de diferente origen y naturaleza química (Patiño, Díaz, & Ordoñez, 2014), su fin es el cuidado personal, salud humana, motivos cosméticos o para el desarrollo y salud de los animales (Barreto, 2017). Estos compuestos han estado presentes en el medio ambiente pasando inadvertidos debido a sus bajas concentraciones, sin embargo, ocasiona diversos daños en los ecosistemas a largo plazo. Además, por la creciente población humana y animal, la generación de CEs es mayor, debido a la alta producción a nivel industrial y al alto consumo a nivel doméstico, pecuario y agrícola, introduciéndose continuamente en el hábitat (Reinoso, Serrano & Orellana, 2015). La información sobre la presencia e impacto de los CEs en el medio natural es insuficiente, es así que en la actualidad no hay normativas que permitan conocer los límites máximos permisibles para su presencia en el agua (Álvarez Torrellas, 2014).

1.4.1. Tipos de Contaminantes Emergentes

Los CEs más comunes son los pesticidas o plaguicidas, agentes tensoactivos desinfectantes, productos para el cuidado personal, aditivos alimentarios, productos farmacéuticos y otros compuestos orgánicos que se encuentran en la corriente de aguas residuales generada por actividades humanas (Taheran, Naghdi, Brar, Verma, & Surampalli, 2018).



1.4.1.1. *Pesticidas o Plaguicidas*

Son sustancias destinadas a prevenir, mitigar, disminuir o repeler las plagas. En la actualidad, aproximadamente 16 millones de pesticidas son conocidos y por año son sintetizados 250.000 compuestos nuevos (Patiño et al., 2014). La problemática principal está en su degradación que dan como resultado metabolitos que pueden generar una alta toxicidad que los compuestos de su origen (Parsons, Boxall, Sinclair, & Ramwell, 2008).

1.4.1.2. *Agentes Tensoactivos*

Son agentes surfactantes que se usan como dispersantes, emulsificantes, solubilizantes, agentes espumantes y como detergentes (Aguilar, 2013). Existen dos grupos: los tensoactivos aromáticos aniónicos de tipo sulfonato alquilbenceno lineal (LAS) y no aniónico de tipo alquilfenolpolietoxilado (APEO). Estos van directamente al ambiente después de las PTAR siendo parcialmente eliminados, es así que los APEO tienen una mayor toxicidad (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012).

1.4.1.3. *Cuidado Personal*

Los productos que se usan para el cuidado de las personas buscan el beneficio del cuerpo humano, influyendo en el olor, tacto y aspecto personal. Los productos más comunes son: desodorantes, fragancias, perfumes, maquillajes, repelentes de insectos, protectores solares, entre otros (Aguilar, 2013). Estos compuestos que son liberados al agua pueden afectar a los organismos vivos por sus concentraciones que se pueden bioacumular en el metabolismo de los peces (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008).

1.4.1.4. *Aditivos alimentarios*

Los aditivos alimentarios más comunes que se han encontrado en las aguas son los edulcorantes y sacarinas, así como compuestos para la conservación de los alimentos llamados parabenos. Estos agentes no han sido estudiados ampliamente, pero se consideran riesgosos y altamente tóxicos por lo que en estudios futuros se les puede dar un tratamiento adecuado (Gil et al., 2012).

1.4.1.5. *Productos farmacéuticos*

La contaminación por productos farmacéuticos en el medio acuático es un problema global (Hossain et al., 2018). El incremento de la calidad de vida de las personas ha conducido a un aumento en la demanda de compuestos farmacéuticos, los cuales, al no ser metabolizados completamente por el cuerpo, son excretados, terminando en las aguas residuales, estos compuestos suelen permanecer sin cambios durante la operación

de la PTAR y entran en el ambiente receptor a través de la descarga del agua tratada. La persistencia de compuestos farmacéuticos en aguas superficiales y subterráneas se convierte en una preocupación importante por su potencial de ecotoxicidad y bioacumulación (Martínez-Costa, Maldonado Rubio, & Leyva-Ramos, 2018). Los fármacos deterioran la calidad del agua e imparten un efecto tóxico negativo a los organismos vivos (Tiwari et al., 2017). La mayoría de los CE's no tienen regulaciones estándar y podrían tener efectos letales en la vida humana y acuática, incluso en pequeñas concentraciones (Sophia A. & Lima, 2018).

Los antibióticos son utilizados ampliamente para contrarrestar los efectos de patógenos tanto en humanos como en animales y para la preservación de los alimentos, es así que las descargas en cuerpos hídricos son grandes con manifestaciones de resistencia microbiana de acuerdo a estudios realizados (Jiménez, 2011). El proceso de resistencia microbiana se produce por la selección natural de los microorganismos resistentes a los efectos de los fármacos, esta resistencia puede ser por mutaciones al azar de los genes (Banin, Hughes, & Kuipers, 2017).

1.4.1.5.1. Ciprofloxacina

La ciprofloxacina (CPX) pertenece al grupo de las fluoroquinolonas (FQ) que son una clase de antibióticos sintéticos potentes de uso humano, eficaces contra gérmenes que causan infecciones a las vías urinarias y para tratar enfermedades de transmisión sexual (Suárez Olivares & Vera Vidal, 2011).

Se describe a la CPX como un polvo cristalino amarillo pálido, moderadamente soluble en agua y poco soluble en ácido acético, metanol y alcohol absoluto; mientras que es insoluble en acetona, acetonitrilo, acetato de etilo, hexano y cloruro de metileno. Su estructura química se presenta en la *Figura 1* y su fórmula molecular es: $C_{17}H_{18}FN_3O_3$.

La CPX es prescrita con frecuencia en muchos países y solamente el 80% de esta se absorbe por vía oral, debido a que los alimentos retrasan su absorción más no la disminuyen. Las concentraciones más altas se observan de 1 a 2 horas después de su consumo. Se distribuye ampliamente en el organismo y sólo una porción se une a las proteínas plasmáticas. Las concentraciones significativas de este fármaco se encuentran en la piel, grasa, músculo, hueso y cartílago (Rodríguez Carranza, 2013).

La metabolización de la CPX se da en el hígado, donde se forman varios metabolitos activos, siendo eliminados por vía renal, llegando a liberarse en las fuentes de agua debido a un metabolismo incompleto en los seres humanos o proveniente de los efluentes de los fabricantes de medicamentos (Genç & Dogan, 2015).

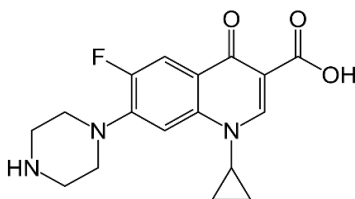


Figura 1: Estructura química de la CPX.

Fuente: Kassab, Singh, Kedor-Hackmam, & Santoro, 2005.

1.4.1.5.2. Sulfametoxazol

El sulfametoxazol (SMX) pertenece al grupo de las sulfonamidas (SA), es uno de los antibióticos más recetados y consumidos tanto en tratamientos humanos como veterinarios. Este fármaco es capaz de inhibir bacterias y protozoos grampositivos y gramnegativos (Patrolecco et al., 2018).

Su estructura química se presenta en la *Figura 2* y su fórmula molecular es: $C_{10}H_{11}N_3O_3S$.

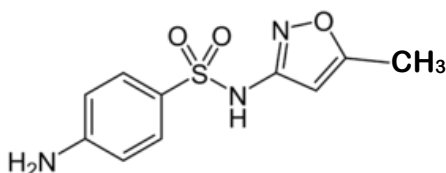


Figura 2: Estructura química del SMX.

Fuente: Toral, Lara, Tapia, Torres, & Richter, 2002.

La utilidad del SMX para tratamiento de enfermedades humanas en el aparato respiratorio como la bronquitis crónica, otitis media aguda en niños, también es de uso para tratar infecciones de las vías urinarias, oído y anomalías que se presentan a nivel gastrointestinal como la enterocolitis y la conocida diarrea del viajero o gripe intestinal. Mientras que se usa para los tratamientos en animales con enfermedades hepáticas, respiratorias y de hipersensibilidad (Tejada, Quiñones, & Peña, 2014).

Es de conocimiento que solamente entre el 15 y el 25% del antibiótico consumido es excretado sin cambios, lo que lleva a su presencia en ecosistemas acuáticos (Patrolecco et al., 2018).

1.4.2. Efectos en el ambiente

Los productos farmacéuticos son transportados y distribuidos por el agua, aire o suelo; estos en su mayoría se encuentran de los efluentes provenientes de las plantas de tratamiento de los hospitales y de industrias farmacéuticas (Hunter et al., 2008).

La aparición de CPX y SMX en ambientes acuáticos, es preocupante no solo por los posibles efectos biocidas en las poblaciones microbianas naturales involucradas en las funciones clave del ecosistema, sino también por la inducción y propagación de la resistencia a los antibióticos en bacterias ambientales y patógenas (Ashbolt et al., 2013), siendo alarmante es el hecho de que los genes resistentes pueden moverse entre varios compartimentos ambientales (B. Xu, Mao, Luo, & Xu, 2011).

Los medicamentos tienen una ruta y una acción específica en los humanos y animales, sin embargo, estos tienen efectos secundarios negativos al llegar al medio acuático, como vemos en la *Figura 3* los medicamentos pueden llegar de diferentes formas al medio ambiente afectando a la fauna y flora, específicamente a sus órganos, tejidos, células o biomoléculas, generando inhibición en el crecimiento y la reproducción, cambios morfológicos, feminización y mortalidad; estos efectos no aparecen en un corto plazo sino en uno largo debido a que su presencia está en pequeñas concentraciones y generan el proceso de bioacumulación. Los componentes del ecosistema acuático que recibe mayor ecotoxicidad son las algas, zooplancton, diferentes invertebrados y los peces (Quesada, Jáuregui, Wihelm, & Delmas, 2009).

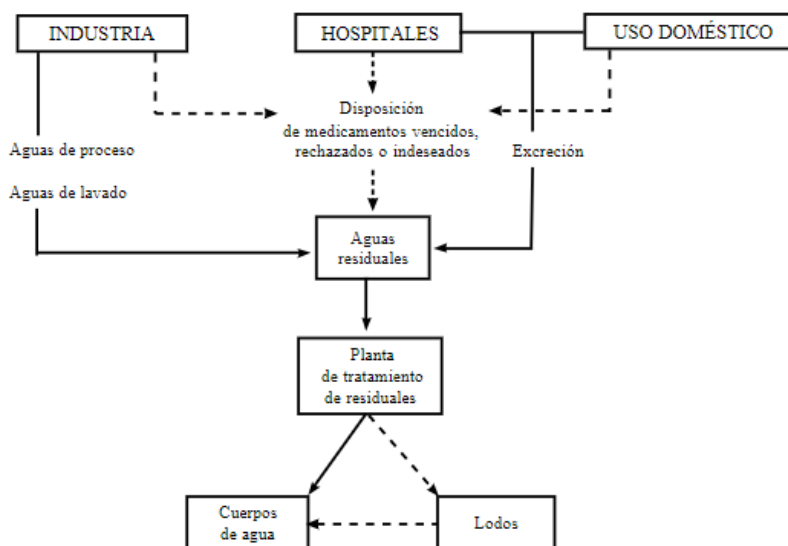


Figura 3: Rutas de medicamentos al Medio Ambiente.
Fuente: Quesada, Jáuregui, Wihelm, & Delmas, 2009.

1.4.3. Técnicas de Remoción

Las PTAR convencionales, como se mencionó anteriormente están compuestas por un sistema de tratamientos primarios (físico-químicos) y tratamientos secundarios (biológicos) tratando el DBO, DQO, sólidos suspendidos totales o nutrientes, las PTAR principalmente se encuentran diseñadas para la eliminación de compuestos que tienen concentraciones muy elevadas, sin embargo, para los CE que se encuentran en

concentraciones bajas se debe incluir otro proceso de tratamiento más avanzado denominado proceso híbrido o tratamiento terciario (Patiño et al., 2014), estos tratamientos que pueden llegar a ser muy costosos. Es importante analizar la eficiencia de las tecnologías para el tratamiento de aguas y minimizar los CE que conlleven un bajo costo económico, ambiental y energético, además hay que considerar las varias propiedades que tiene cada compuesto originario de los productos farmacéuticos (CPX y SMX), para una eliminación positiva. (Ahsan et al., 2018)

Tratamientos fisicoquímicos: Incluye procesos comunes de tratamientos de aguas residuales tales como coagulación y floculación, trata diferentes CE, sin embargo, los productos farmacéuticos o de cuidado personal son incapaces de ser removidos por estos mecanismos (Ioannou, Puma, & Fatta-Kassinos, 2015).

Ultrafiltración (UF): Consiste en emplear membranas para el tratamiento de aguas residuales, pero resulta muchas veces ineficaz el uso individual de este tratamiento, debido a que las membranas tienen una limitada capacidad de retención, siendo necesario combinar otros pretratamientos y postratamientos (coagulación o adsorción), además del uso de carbón activado de potencia y el granular, así la retención de compuestos y partículas en las membranas será mucho más efectiva. La tecnología de biorreactores con membranas es considerada un tratamiento bastante prometedor, puesto que combina la degradación biológica utilizando lodo activado y la separación sólidos líquidos con la UF (Gil et al., 2012).

Oxidación: Es un mecanismo de eliminación bastante efectivo al emplear cloro u ozono, sin embargo, se debe tener cierto cuidado con estos químicos puesto que pueden originar otro tipo de producto con efectos desconocidos y que pueden resultar aún más tóxicos. El ozono sirve para eliminar compuestos orgánicos particularmente a aquellos que contienen anillos aromáticos y descomponen el agua en radicales hidroxilos (Tejada et al., 2014)

Tratamientos con Adsorbentes: en este proceso no se genera un subproducto que no sea deseable, pero se requiere una gran cantidad de adsorbente siendo el más común el carbón activado (Kyzas, Deliyanni, & Matis, 2014). En la actualidad se ha realizado varios estudios relacionados con la remoción de sistemas complejos en aguas residuales tratadas. La simplicidad y la capacidad de remover contaminantes en la adsorción es importante en procesos de columnas y tanque agitado, sin embargo, aún se necesitan más investigaciones para la selección del adsorbente que remuevan contaminantes específicos (Ahmed & Hameed, 2019).

Tratamientos biológicos: Los autores Johnson y Sumpter indican cómo los filtros de goteo biológico y los lodos activados pueden generar compuestos orgánicos

acuosos en biomasa que pueden ser separados en fase acuosa por sedimentación (X. Xu, Cheng, Zhang, Ji, & Xu, 2016).

Tratamientos avanzados: Para este tipo de tratamientos se aplica una oxidación avanzada generando radicales hidroxilos en cantidades que puedan oxidar compuestos químicos complejos que se encuentran en el agua residual. Otro tratamiento considerado dentro de esta clasificación es la oxidación fotocatalítica, donde usa radiación UV o luz solar (Gogate & Pandit, 2004)

1.5. Biosorción

La biosorción consiste en la transferencia de uno o más solutos que se encuentran en la fase líquida (adsorbato) a un sólido de material biológico (biosorbente), la remoción no es controlado por el metabolismo, sino principalmente por interacciones físicas con las partículas sólidas (microporos y/o sitios activos) o por interacciones químicas con los grupos funcionales (Dalfior, 2013; Muñoz, 2007; Vizcaíno & Fuentes, 2015).

Por lo general, en este proceso intervienen dos fases, la primera es la sólida o biosorbente y la segunda es el componente líquido o solvente, siendo este generalmente el agua, el mismo que contiene todos los contaminantes disueltos que van a ser asimilados durante el proceso de adsorción por parte del biosorbente (R. O. C. Villanueva, 2000).

Es considerado un método prometedor para el tratamiento de aguas residuales debido a su alta eficiencia, bajo costo y buen rendimiento de eliminación (Wu et al., 2015), esta hace referencia a la biomasa sea viva o muerta, la que realiza el proceso de captación de contaminantes (H. Li et al., 2010).

Dependiendo de la afinidad que el adsorbato tenga con el biosorbente será atraído y enlazado por diferentes mecanismos como los explicados con anterioridad, el proceso continuará hasta que se establece un equilibrio entre los adsorbatos disueltos y los enlazados al biosorbente. La cantidad que el biosorbente sea capaz de atraer y retener en forma inmovilizada del adsorbato determinara su calidad (Cuizano & Navarro, 2008).

Algunos desechos agrícolas e industriales pueden usarse como material biosorbente (Yargıç, Yarbay, Ozbay, & Önal, 2015), existe una amplia variedad de materia orgánica que puede ser usada como adsorbente, sin embargo, para encontrar el adsorbente ideal se pide que estos cumplan con ciertas características como: un bajo costo, abundancia, fácil manejo, alta capacidad de adsorción, abundancia, fácil regeneración, alta superficie específica; se considera que es difícil que un solo material cumpla con todas estas características (Mestanza, 2012), algunos de los desechos agrícolas o agroindustriales



son: bagazo de caña de azúcar, tusa de maíz, café molido, cáscara de maní, cáscara de arroz, cáscara de coco, tallos de rosas y plátano (Zhou, Zhang, & Cheng, 2015).

1.5.1. Ventajas

Las principales ventajas de la adsorción frente a las técnicas convencionales es el bajo costo dependiendo de adsorbente, alta eficiencia de remoción, disminución en la utilización de productos químicos y lodos biológicos (Tejada et al., 2014), es fácil la aplicación del proceso. La adsorción en tanque agitado a comparación de las columnas se puede controlar los factores de tiempos, pH y temperatura. (Crini, Lichtfouse, Wilson, Morin-Crini, & Wilson, 2018)

1.5.2. Desventajas

Las principales desventajas que se encontraran son: la rápida saturación que se da cuando los sitios de interacción están ocupados, la adsorción de la biomasa es sensible al pH (R. O. C. Villanueva, 2000), la formación de un desecho secundario que podría requerir un tratamiento extra (Crawford & Quinn, 2017), que puede ser considerado un desecho peligroso y la falta de adsorbentes adecuados de alta capacidad de adsorción. Al utilizar carbón activo de buena calidad requiere un mayor costo y su regeneración requiere procesos complejos (Crini et al., 2018).

1.5.3. Mecanismos de adsorción

Debido a la complejidad estructural de los materiales, son varias las fuerzas activas que se encuentran en la superficie del biosorbente produciendo la sorción. En función de la naturaleza de estas fuerzas, la adsorción se puede clasificar principalmente en dos tipos generales (Mestanza, 2012).

1.5.3.1. Adsorción química (quimisorción):

Esta adsorción es irreversible, resulta de las interacciones químicas entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente generando cambios en sus estructuras de los materiales involucrados. El tiempo y el calor de sorción son mayores que en la fisorción, el mecanismo queda restringido a una monocapa, lo cual ocurre debido a la especificidad del enlace entre el adsorbato y el adsorbente (Delgadillo, 2013).

1.5.3.2. Adsorción física (fisorción)

El proceso es reversible, resulta de la acción de las fuerzas de Van Der Waals entre el adsorbente y el adsorbato, la unión entre estos es bastante débil, esta puede romperse al



modificar la concentración, presión y temperatura. Sobre la superficie del adsorbente se pueden depositar varias capas de adsorbato formando multicapas (Delgadillo, 2013).

1.6. Factores que influyen en la Adsorción

Muchos factores pueden afectar la adsorción, como el tipo y naturaleza de la biomasa, la influencia de los tratamientos previos (físicos o químicos) que se le aplican al biosorbente, la relación superficie volumen de la biomasa utilizada es un factor determinante en la eficiencia de captación del sorbato, la cantidad de adsorbente utilizado, la concentración del sorbato, el pH y la temperatura a que se produce la reacción son factores que deben ser evaluados para determinar las condiciones óptimas del proceso (Vella et al., 2015; Volesky, 2003).

1.7. Adsorbente

Los materiales naturales ya aprovechados o desechados pueden ser usados como adsorbente ya sea en su forma original o luego de alguna modificación física o química. Estos se los puede clasificar de dos formas:

- Por su naturaleza:
 - Orgánico
 - Inorgánico
- Por su disponibilidad:
 - Natural: Es el que existe en la naturaleza y se utiliza como tal o con un tratamiento menor como madera, zeolita, arcilla, turba, carbón, lignito, etc.
 - Industrial / Agrícola / Residuos o subproductos domésticos como escorias, lodos, ceniza, bagazo, fango rojo.
 - Productos sintetizados: soja desaceitada, sulfuro de hierro sintético, alúmina activada impregnada de alumbre, cemento de sorel, alunita calcinada (Ordóñez Vinuesa & Moreno Farfán, 2013).

1.8. Biosorbentes

Según su origen se pueden distinguir dos tipos:

- **Biomasa microbial:** hace referencia a algas, bacterias, hongos y levadura, los cuales son fácilmente disponibles y están en grandes cantidades en la naturaleza.
- **Residuos vegetales:** Provenientes de procesos agrícolas o industriales, los que cuentan con un alto contenido de humedad, celulosa, sólidos insolubles, entre otros; lo cual ayuda a que sean seleccionados para procesos de sorción de diversos contaminantes (Volesky, 2003).

1.9. Biomasa en Ecuador

La biomasa constituye un conjunto de materia orgánica de origen vegetal, la que proviene principalmente de su transformación natural o artificial, esta es considerada como una fuente alterna de energía o energía renovable (Toscano Morales, 2016).

1.9.1. Caña de azúcar y tusa de maíz en el Ecuador

1.9.1.1. Caña de azúcar

En las Figuras 4 y 5 se puede observar los datos de los últimos 5 años referentes a la superficie cultivada, producción total y el rendimiento (MAGAP, 2018a).

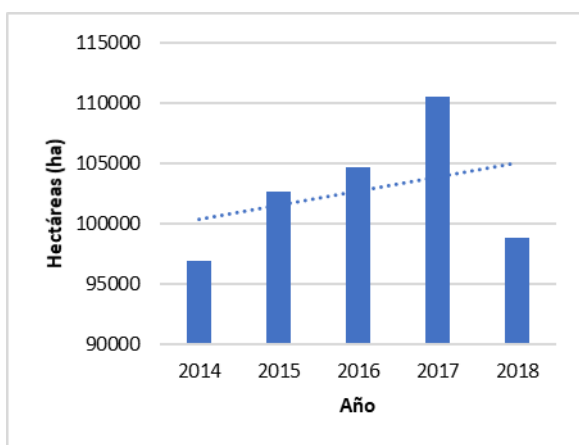


Figura 4: Superficie cultivada de la biomasa caña de azúcar de los años 2014 al 2018.

Fuente: (MAGAP, 2018a)

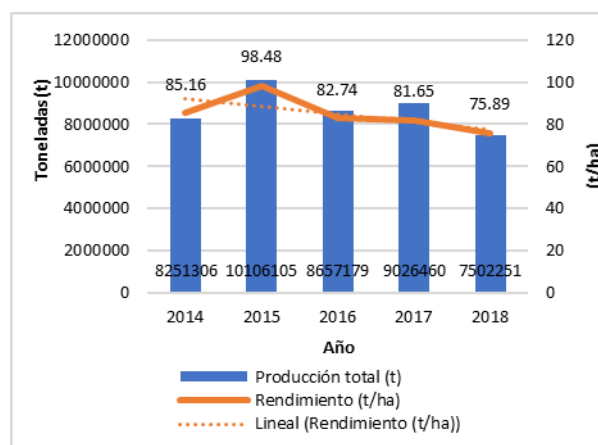


Figura 5: Producción total y rendimiento de la biomasa caña de azúcar de los años 2014 al 2018.

Fuente: (MAGAP, 2018a)

Claramente existe una tendencia a usar mayor cantidad de hectáreas para la producción de caña de azúcar, pero al mismo tiempo existe un menor rendimiento en relación a años anteriores.

1.9.1.2. Maíz duro seco

En el 2018 la superficie cultivada en el país fue de 255.376 ha y una producción total de 1'513.635 t dando un rendimiento de 5.93 toneladas por hectárea (MAGAP, 2018b).

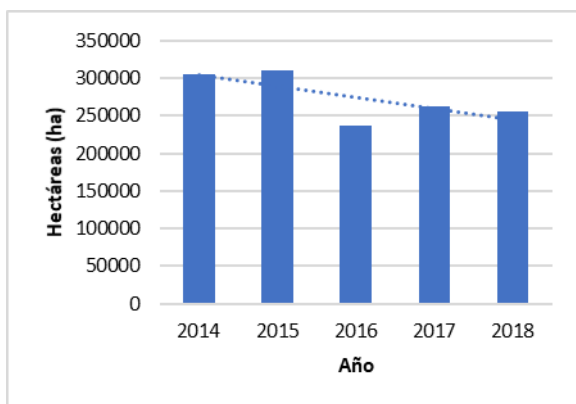


Figura 6: Superficie cultivada de maíz duro seco de los años 2014 al 2018.
Fuente: (MAGAP, 2018b)

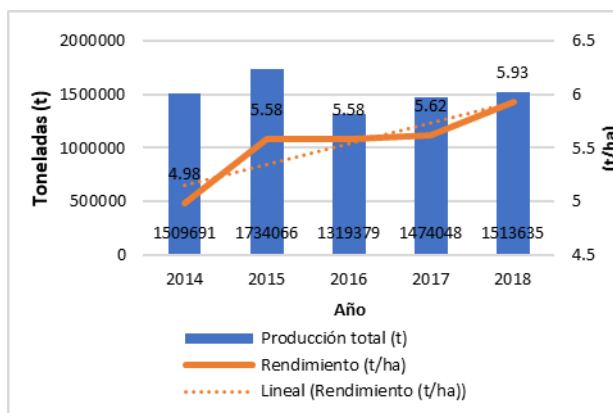


Figura 7: Producción total y rendimiento de la biomasa de maíz duro seco de los años 2014 al 2018.
Fuente: (MAGAP, 2018b)

El maíz duro seco presenta una disminución en la superficie cultivada, pero aumentando su rendimiento por hectárea, como se puede evidenciar en las Figuras 6 y 7.

1.10. Equilibrio de Adsorción

Los mecanismos más importantes en los procesos de biosorción son el intercambio iónico y la adsorción física, donde los cationes presentes inicialmente en los sitios de unión de la biomasa, se intercambian con los que se encuentran en la solución, así el contaminante emergente (fármaco) puede ser adsorbido o precipitado sobre la superficie de la biomasa (X. Li et al., 2016). El equilibrio de adsorción suele describirse mediante un modelo isotérmico. Existen varios modelos de isotermas a lo largo de los años para analizar y describir los datos de equilibrio de adsorción experimental, como Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) y otros. Estos modelos se utilizan para describir y predecir el equilibrio de adsorción y los parámetros isotérmicos. Los supuestos termodinámicos subyacentes de estos modelos a menudo brindan información sobre las propiedades de la superficie y el mecanismo de sorción del sorbente (Shen et al., 2018).

1.10.3. Isoterma de Langmuir

Este modelo supone que: (a) la superficie es homogénea (b) tiene un número específico donde se puede adsorber una molécula, es decir, cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (el sistema se satura) y (c) todos los sitios son equivalentes y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas (Ortega & Núñez, 2010)



1.10.2. Isoterma de Freundlich

La ecuación propuesta por Freundlich da a conocer la descripción matemática de la adsorción de solutos presentes en una disolución acuosa sobre la superficie sólida del adsorbente. La expresión empírica usada para modelizar en superficies irregulares, asume que los sitios activos más intensos son ocupados primero y que la fuerza de enlace disminuye al aumentar los lugares ocupados de los sitios activos (Cabrera Andrade, 2017).

1.10.3. Isoterma de BET

La isoterma BET desarrollada en 1938 es uno de los modelos de isoterma más exitosos para expresar fenómenos de adsorción. Esta ecuación tiene una base teórica sólida y proporciona una buena comprensión de la naturaleza de los fenómenos de adsorción. El comportamiento de adsorción multicapa, la capacidad de adsorción en monocapa y el calor de adsorción en varias capas se encuentran entre los parámetros que pueden determinarse utilizando este modelo de isoterma (Ebadi, Soltan Mohammadzadeh, & Khudiev, 2009).

1.11. Cinética de Adsorción

Los modelos cinéticos de adsorción refieren a la velocidad del sistema adsorbato-adsorbente alcanza el equilibrio de adsorción, dicha velocidad se encuentra limitada por las propiedades del adsorbato y del adsorbente. Algunos de los modelos cinéticos de adsorción más utilizados son el Modelo de Pseudo Primer Orden (Ecuación de Lagergren), Modelo de Pseudo Segundo Orden, Ecuación de Elovich y el Modelo de Bangham (Álvarez Torrellas, 2014).

1.11.1. Modelo Pseudo Primer Orden (Ecuación de Lagergren)

La ecuación de pseudo primer orden es la primera ecuación conocida que describe la tasa de adsorción basada en la capacidad de adsorción (Wu et al., 2013).

1.11.2. Modelo Pseudo Segundo Orden

Este modelo se basa en un proceso de adsorción mediante reacciones químicas, lo que se conoce como quimisorción, pero de segundo orden, lo que quiere decir que la cantidad de adsorción de un adsorbato es proporcional al número de centros activos que tenga el adsorbente (Wu et al., 2013).



1.12. Técnicas de análisis

1.12.1. Espectrofotometría UV-VIS

La espectrofotometría UV-VIS por su costo-efectividad y disponibilidad, es usada en química analítica para la determinación cuantitativa de analitos como los iones de metales de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados, y macromoléculas biológicas (Kakhki, Nejati-Yazdinejad, & Kakeh, 2017).

La región UV Visible del espectro, corresponde al rango de longitudes de onda donde se puede identificar dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, grupos carbonilos y sistemas aromáticos, la región UV es de gran importancia ya que en ésta los distintos compuestos analizados tienen su máxima absorbancia, permitiendo determinar de forma cualitativa y cuantitativa compuestos orgánicos (Abril et al., 2016).

1.13. Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica del agua es un parámetro que se utiliza para medir la capacidad que tiene esta de transportar corriente eléctrica. Las unidades más comunes para expresar sus valores son S/m, sin embargo, para mayor simplicidad se usa las unidades de $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Una de las características principales de este parámetro es la concentración de sales disueltas en el agua, estas al disociarse genera iones transportadores de corriente eléctrica (Solís-Castro, 2018).



CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales, Equipos, Reactivos y Biosorbentes

Para la caracterización y preparación de las biomásas de bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz se utilizaron los implementos de la *Tabla 1*:

Tabla 1: Materiales, Equipos, Reactivos y Biosorbentes.

Materiales	Equipos	Reactivos	Biosorbentes
Crisoles	Balanza Analítica (Sartorius ENTRIS2241-1S)	Solución NaOH (2N)	Bagazo de caña de azúcar
Embudos de Filtración	pH metro (Hanna Instruments HI 2221)	Solución HCl (1N)	Tusa de maíz
Papeles Filtro	Shake-Tanque Agitado (Thermo Scientific MAXQ 4000)	Agua Residual Tratada	
Probetas	Espectrofotómetro (Thermo Scientific Genesys 10S UV-VIS)	CPX (Sigma Aldrich)	
Vasos de Precipitación	Estufa 20AF Lab Oven (Quincy Lab Inc.)	SMX (Sigma Aldrich)	
Erlenmeyer	Congelador	Metanol (99.9%)	
Envases plásticos (HDPE)	Computadora (Asus Rog GL552VW)		
Botellas de Vidrio Ámbar de 1L	Molino de mandíbulas (Weg 112M 585)		
Recipientes de cristal	Molino de martillos (Retsch SK 100 standard rostfrel)		
Cooler (Coleman)	Agitador magnético		
Hielos	Equipo multiparámetro HQ40D		
Matraz de aforo			
Pipetas			
Peras de goma			
Varilla de cristal			
Espátula			
Tamices			

Fuente: Autores.

2.2. Acondicionamiento de las biomasas bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz

2.2.1. Métodos

2.2.1.1. Selección

El bagazo de caña de azúcar (BCA) se obtuvo en el sector del Descanso vía Gualaceo y la tusa de maíz (TM) en la parroquia San Juan de Gualaceo, donde una de las principales bases económicas es la agricultura y los cultivos de maíz, es importante saber que las tusas usadas son de maíz duro y completamente secas.



*Figura 8: Selección del bagazo de caña de azúcar.
Fuente: Autores.*



*Figura 9: Selección de la tusa de maíz.
Fuente: Autores.*

2.2.1.2. Despulpado del bagazo de caña de azúcar

Se procedió a extraer únicamente la pulpa blanca de la caña, evitando que queden rastros de la corteza.



*Figura 10: Despulpado del bagazo de caña.
Fuente: Autores.*

2.2.1.3. Lavado del bagazo de caña de azúcar

El bagazo de caña de azúcar despulpado se lavó con agua corriente varias veces para así remover azúcares, pigmentos y otros compuestos que son propios de esta biomasa.



Figura 11: Lavado del bagazo de caña.
Fuente: Autores.

2.2.1.4. Secado del bagazo de caña de azúcar

Después del lavado se procedió a secar el bagazo de caña al sol por dos días para eliminar la humedad. Además, la humedad restante de la biomasa fue eliminada al introducir en la estufa marca Quincy Lab Inc, modelo 20AF Lab Over durante 24 horas a una temperatura de 60°C.



Figura 12: Secado del bagazo de caña de azúcar de forma natural.
Fuente: Autores.



Figura 13: Secado del bagazo de caña usando la estufa.
Fuente: Autores.

2.2.1.5. Molido de las dos biomásas

Para la reducción de tamaño del bagazo de caña se utilizó un molino de martillo y para la tusa de maíz se utilizó primero el molino de mandíbulas y después el molino de martillos.



Figura 14: Molido del bagazo de caña.
Fuente: Autores.



Figura 15: Molido de la tusa de maíz.
Fuente: Autores.

2.2.1.6. Tamizado de las dos biomásas

Para las pruebas experimentales se necesita tener un rango definido de tamaño de la partícula, para esto se realiza el tamizado de las biomásas molidas. Se utilizaron tamices N° 8, 20, 40, 80 y 100. Las partículas de tamaño entre (<0.420 mm y > 0.177 mm (N° 40 y 80)) fueron utilizadas.



Figura 16: Tamizado del bagazo de caña y tusa de maíz.
Fuente: Autores.

2.2.1.7. Lavado de la tusa de maíz

El lavado se realizó colocando en un vaso de precipitación 1 parte de tusa con 4 partes de agua destilada, esto se mezcló en el agitador magnético durante 3 ciclos de 40 min cada uno, al final de cada ciclo se procedió a filtrar la biomasa.



Figura 17: Lavado de la tusa de maíz.
Fuente: Autores.

2.2.1.8. Secado de la tusa de maíz

El secado de la biomasa se realizó en una estufa marca Quincy Lab Inc, modelo 20AF Lab Over durante 24 horas a una temperatura de 60°C, para eliminar la humedad restante.



*Figura 18: Secado de la tusa de maíz.
Fuente: Autores.*

2.2.2. Caracterización de los biosorbentes

La caracterización de biosorbentes se ha realizado en diferentes trabajos de investigación en el Centro de Estudios Ambientales, es por esto que el procedimiento y los resultados obtenidos serán los mismos. Los datos que se tomaron fueron de la caracterización física densidad de lecho superficie específica y para la caracterización química punto de carga cero y grupos funcionales.

2.2.3. Muestreo y Preparación del Agua Residual Tratada (ART)

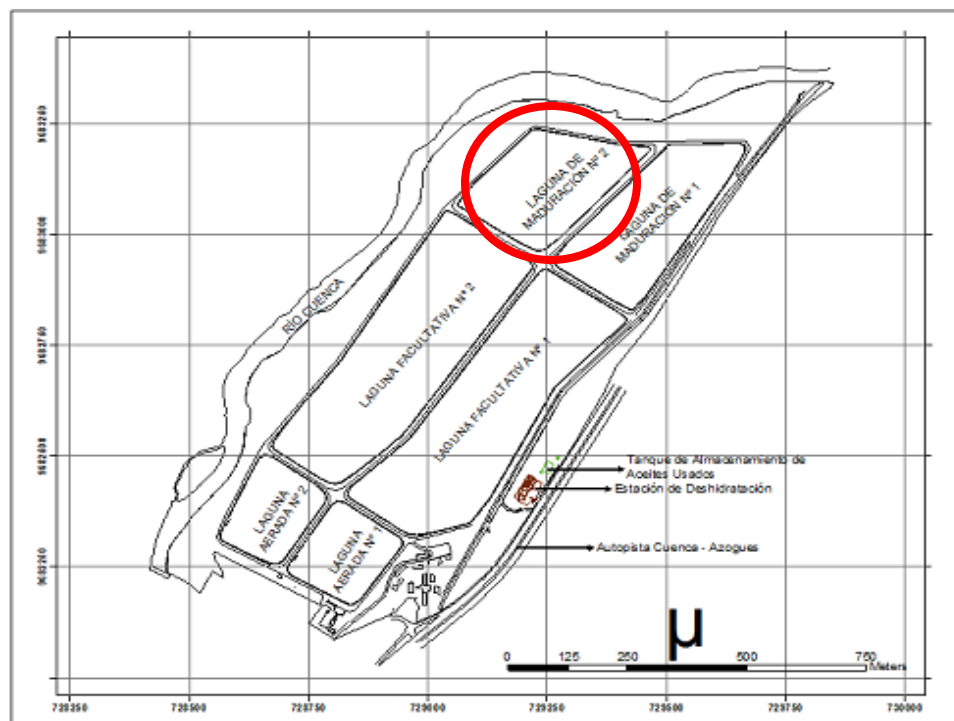
El ART proviene de la PTAR de Ucubamba ubicada en la parroquia de Nulti de la ciudad de Cuenca.



*Figura 19: Ubicación de la Planta de Tratamiento de Aguas residuales de Ucubamba.
Fuente: Google Maps.*

La PTAR de Ucubamba consta de diferentes procesos a través de las lagunas de estabilización, en la *Figura 20* se observa la ubicación de cada uno de estas, en total son 6:

- 2 Lagunas Aireadas: Reduce el nivel de sólidos y la carga orgánica mediante el funcionamiento de aireadores flotantes (aireación artificial).
- 2 Lagunas Facultativas: Se dividen en una zona aerobia superficial, que cuenta con oxigenación y ocurre la fotosíntesis de algas, zona intermedia donde se da la descomposición de materia orgánica mediante bacterias aerobias y anaerobias y la zona anaerobia en el fondo donde retiene los lodos y los va descomponiendo. El principal objetivo es el almacenamiento de sólidos biológicos y regular la carga biológica y el oxígeno.
- 2 Lagunas de Maduración: tiene función similar a las lagunas facultativas con la única diferencia de que no acumulan lodos, esta es la última fase de tratamiento antes de su descarga, donde se busca eliminar la mayor cantidad de agentes patógenos, clarificación del efluente y buena oxigenación.



*Figura 20: Partes de la PTAR de Ucubamba.
Fuente: Etapa EP.*



*Figura 21: Laguna de Maduración 2 de la PTAR de Ucubamba.
Fuente: Autores.*

Las muestras de agua para la experimentación fueron tomadas de la Laguna de Maduración 2 de la PTAR (*Figura 21*), mediante el sistema de muestreo compuesto (24 horas) con que cuenta la planta.

Las muestras fueron recogidas en botellas ámbar previamente esterilizadas de 1L y transportadas en cadena de frío hasta el laboratorio. Todas las muestras fueron filtradas y congeladas en envases de polietileno de alta densidad (HDPE) este es ideal para la conservación de las muestras en congelación lenta (Dore et al., 1996).

2.2.4. Evaluación de las aguas residuales tratadas (ART)

Las aguas residuales tratadas provenientes de la PTAR de Ucubamba son analizadas en su propio laboratorio en varios parámetros como; DBO_5 , DBO_5 soluble, DQO, DQO soluble, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos volátiles, sólidos suspendidos totales, sólidos totales, coliformes totales, coliformes termotolerantes.

2.2.5. Preparación de soluciones

2.2.5.1. Ciprofloxacina

Las soluciones de CPX fueron preparadas a partir del medicamento grado analítico SIGMA-ALDRICH, especificando las siguientes características:

Fórmula molecular: $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$

Peso Molecular (MW): $331.346 \text{ g.mol}^{-1}$

2.2.5.2. Sulfametoxazol

Las soluciones de SMX fueron preparadas a partir del medicamento grado analítico SIGMA-ALDRICH, especificando las siguientes características:

Fórmula molecular: $C_{10}H_{11}N_3O_3S$

Peso Molecular (MW): $253.279 \text{ g.mol}^{-1}$

2.2.6. Experimentación de Adsorción

Todos los experimentos se llevaron a cabo en un matraz Erlenmeyer de 250 ml que contenía 50 ml de solución de concentración conocida de SMX o CPX. Los matraces se agitaron en un agitador de incubadora (MaxQ4000 Thermo scientific). Las condiciones de experimentación se mantuvieron semejantes a las utilizadas en el estudio con agua destilada de 150 rpm, pH 6, 60 min y temperatura de 30°C (Peñafiel et al., 2019). Se estudiaron las variables que influyen en el proceso de adsorción, cada variable de operación se evaluó mientras que las otras se mantuvieron constantes en sus valores óptimos.

La concentración inicial y residual de los fármacos se analizó mediante un espectrofotómetro UV-VIS Thermo Scientific GenesysTM 10S a una longitud de onda de 261nm para el SMX y de 275nm para la CPX. Estas longitudes de onda fueron determinadas por barridos espectrales de soluciones de cada fármaco en agua destilada y en agua residual enriquecida, como se observa en las Figuras 22, 23, 34 y 25.

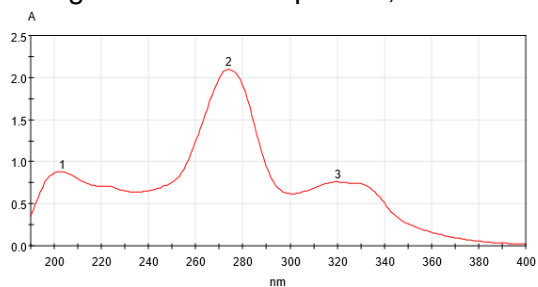


Figura 22: Resultado del barrido en el UV-VIS para CPX en agua residual.

Fuente: Autores.

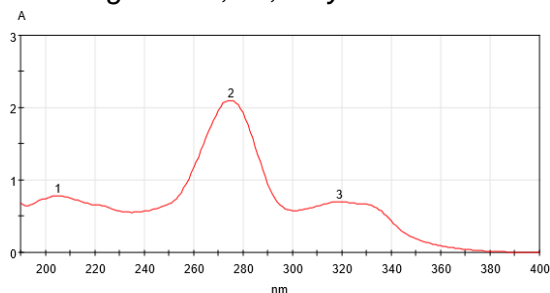


Figura 23: Resultado del barrido en el UV-VIS para CPX en agua destilada.

Fuente: Autores y CEA.

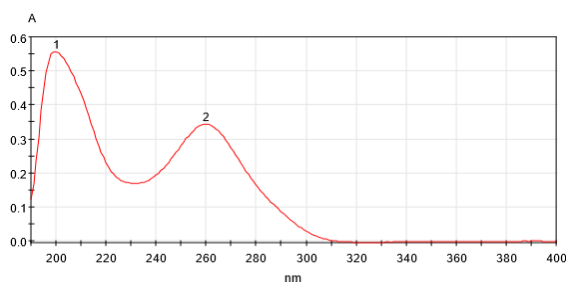


Figura 24: Resultado del barrido en el UV-VIS para SMX en agua residual.
Fuente: Autores.

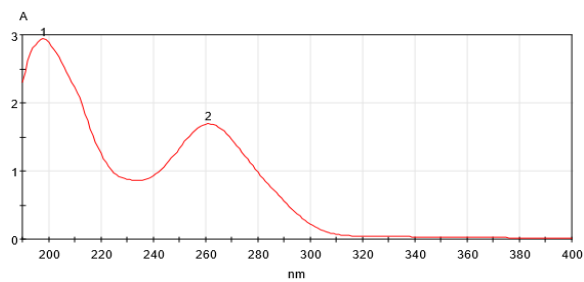


Figura 25: Resultado del barrido en el UV-VIS para SMX en agua destilada.
Fuente: Autores y CEA.

2.2.6.1. Dosificación de Biomasa

La optimización de la dosis de bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz se realizó variando la cantidad de biomasa de 1 a 7 g·L⁻¹ para las pruebas con CPX y de 20 a 40 g·L⁻¹ para el SMX que se presentan en la *Tabla 2*, con una solución de concentración de 20 mg·L⁻¹ de cada fármaco.

Tabla 2: Dosis del bagazo de caña y tusa de maíz para la CPX y SMX.

Ciprofloxacina		Sulfametoxazol	
BCA	TM	BCA	TM
Dosis (g·L ⁻¹)	Dosis (g·L ⁻¹)	Dosis (g·L ⁻¹)	Dosis (g·L ⁻¹)
2	1	20	20
3	2	25	25
4	3	30	30
5	4	35	35
6	5	40	40
7	6		

Fuente: Autores

El porcentaje de remoción (%) y la capacidad de adsorción (q_e) de ambos antibióticos se obtuvieron con las siguientes ecuaciones:

$$\% = \frac{C_f - C_i}{C_i} * 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_i - C_f}{m} * V \quad (2)$$

Donde:

C_i = Concentración inicial del sorbato (mg·L⁻¹)

C_f = Concentración final (mg·L⁻¹)

m = masa del adsorbente (g)



V = volumen de la disolución (L)

2.2.6.2. *Tiempos de agitación*

La prueba de tiempo de agitación fue realizada con la dosis óptima de cada biomasa con solución 20 mg·L⁻¹ de CPX y SMX a pH 6 con cada biomasa. El tiempo varió entre 2 min y 90 min para la CPX y SMX.

2.2.6.3. *Temperatura*

El estudio de la influencia de la temperatura se llevó a cabo con valores de 20, 30 y 40°C, con el fin de comparar los datos obtenidos en agua destilada previamente obtenidos.

2.2.7. *Estudio de Equilibrio*

La cinética y equilibrio de adsorción se estudió con una dosis de adsorbente de 30 g·L⁻¹ con tiempo de contacto entre 2-90 min para SMX y 2 g·L⁻¹ con tiempo de contacto de 2-60 min para CPX, con un pH 6 y concentraciones iniciales de la solución de SMX y CPX que varían de 5 a 50 mg·L⁻¹. Los datos experimentales de la adsorción para cada isoterma se obtuvieron a tres temperaturas diferentes, respectivamente 20, 30 y 40 °C. Los datos obtenidos en el equilibrio fueron evaluados usando los diferentes modelos matemáticos.

Isoterma de Adsorción de Freundlich

La Isoterma de Freundlich viene dado por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción en equilibrio, en (mg·g⁻¹).

x = Cantidad de sorbato adsorbido en el equilibrio (mg).

m = Cantidad de adsorbente (g).

C_e = Concentración final de adsorbato en la disolución en el equilibrio, en (mg·L⁻¹).

K_F = Medida de la capacidad de adsorción (L·mg⁻¹).

n = intensidad de sorción.

La ecuación lineal se la representa así:



$$\log q_e = \frac{1}{n_F} \log C_e + \log K_F \quad (4)$$

2.2.7.2. Isoterma de Adsorción de Langmuir

La Isoterma de Langmuir se representa con la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{b * C_e * K_L}{(1 + K_L * C_e)} \quad (5)$$

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción en equilibrio, en (mg·g⁻¹).

x = Cantidad de sorbato adsorbido en el equilibrio (mg)

m = Cantidad de adsorbente (g)

C_e = Concentración final de adsorbato en la disolución en equilibrio, en (mg·L⁻¹)

b = Capacidad máxima de adsorción en la saturación (μmol·g⁻¹)

K_L = Constante de Langmuir (L·mg⁻¹)

q_{\max} = capacidad de adsorción máxima (mg·g⁻¹).

La ecuación lineal de la fórmula es la siguiente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L * q_{\max}} \quad (6)$$

2.2.7.3. Isoterma de BET

La Isoterma de BET en su forma líquida se representa con la siguiente fórmula

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (7)$$

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción en equilibrio, en (mg·g⁻¹).

$x = C_e/C_s$

C_e = la concentración de adsorbente en el equilibrio

C_s = es la concentración de adsorción en la saturación



q_m = cantidad de adsorbato en la monocapa, en ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

c = es un parámetro relacionado con la diferencia en la adsorción de calor entre la primera y cada una de las capas posteriores.

La ecuación lineal de la fórmula es la siguiente:

$$\frac{c_e/c_s}{q_e(1-c_e/c_s)} = \frac{1}{q_m c} + \left(\frac{c-1}{q_m c}\right) c_e/c_s \quad (8)$$

2.2.8. Estudio Cinético

2.2.8.1. Modelo de Pseudo Primer Orden

Se emplea la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

Donde:

k_1 = Constante de velocidad de primer orden de Lagergren (min^{-1}).

q_e = Capacidad de adsorción en equilibrio, en ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

q_t = Cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Al integrar esta ecuación de acuerdo a las condiciones dadas por Kotrba, Mackova, & Macek (2011), $q=0$ a $t=0$ y $q=q_e$ a $t=t$ obtenemos:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 * t)) \quad (10)$$

La expresión lineal de esta ecuación está dada como:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

2.2.8.2. Modelo de Pseudo Segundo Orden

Se emplea la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Donde:

k_2 = Constante de velocidad de segundo orden en ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).



q_e = Capacidad de adsorción en equilibrio, en ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

q_t = Cantidad de fármaco adsorbido en un tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Al integrar esta ecuación de acuerdo a las condiciones de $q=0$ a $t=0$ y $q=q_e$ a $t=t$ obtenemos:

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (13)$$

La expresión lineal de esta ecuación está dada como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

CAPÍTULO III: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las biomásas

Los resultados de la caracterización de las biomásas fueron tomados de los trabajos realizados en el Centro de Estudios Ambientales (CEA), a partir de estos valores realizamos los diferentes estudios de adsorción.

3.1.1. Caracterización Física

Tabla 3: Valores de Densidad Real, Densidad Aparente y Porosidad.

Biomásas	Superficie Específica S_{BET} (g·mL ⁻¹)	Densidad Lecho (g·mL ⁻¹)	Referencia
Bagazo de caña de azúcar	2.55	0.149	(Peñafiel et al., 2019)
Tusa de Maíz	1.22	0.324	(M. E. Peñafiel et al., 2019)

3.1.2. Caracterización Química

3.1.2.1. Punto de Carga Cero

En la *Tabla 4* vemos que el punto de carga cero, para el bagazo de caña de azúcar es de 5.9, este valor se parece al obtenido por Pathrbe et al. (2017) y Moubarik et al. (2015) y para la tusa de maíz es de 5.5. El autor Nasiruddin et al. (2007) obtuvo un valor de pH de punto cero para la tusa de maíz sin tratamiento de 5.2, con estos valores se determina que se tiene una mayor cantidad de grupos ácidos que básicos.

Tabla 4: Valores para la obtención del punto de carga cero.

PUNTO DE CARGA CERO	
Bagazo de caña de azúcar	5.9
Tusa de maíz	5.5

Fuente: Estudios CEA (2017).

3.1.2.2. Sitios Ácidos y Básicos

Las investigaciones realizadas en el Centro de Estudios Ambientales (CEA) llevaron a cabo esta prueba por duplicado, permitiendo comprobar los resultados obtenidos.

Tabla 5: Obtención de los sitios ácidos y básicos del bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz.

Grupos ácidos y básicos del bagazo de caña de azúcar			Grupos ácidos y básicos de la tusa de maíz	
Grupos	η_{csf}	%	η_{csf}	%

Básicos Totales	0,55	19	0,25	10
Ácidos Totales	2,3325	81	2,25	90

Fuente: Estudios CEA (2017).

Según Rodríguez, Giraldo, & Moreno, (2013) biomasa de bagazo de caña de azúcar los grupos ácidos son mayores a los grupos básicos, concordando a lo obtenido en el parámetro de punto de carga cero, de igual forma se puede observar en la biomasa de tusa de maíz hay más grupos ácidos que grupos básicos.

3.1.2.3. Espectroscopía de Infrarrojos

Tabla 6: Análisis de grupos funcionales del bagazo de caña de azúcar.

Grupo Funcional	Número de onda cm^{-1}
O-H	3335
C-H	2829
C=O	1726
C aromáticos	1400-1603
N-H	1426
C-O	1370
O-H	1319
C-O-C, CO	1240
C-O-C, C-OH	1160
O-H	1034
C-H aromático	897-832

Fuente: Estudios CEA (2017).

La *Tabla 6* muestra lo grupos funcionales del bagazo de caña. Estos son los que intervienen en el proceso de adsorción.

Tabla 7: Análisis de grupos funcionales de la tusa de maíz.

Grupo Funcional	Número de onda cm^{-1}
-OH	3366
-CH	2888
C=O	1725
NO	1513
C aromáticos	1400-1600
-CO	1032
CH ₂ y CH ₃	2770-3025

Fuente: Estudios CEA (2017).

En la *Tabla 7* se puede observar los grupos funcionales de la tusa de maíz, que intervienen en el proceso de adsorción.

3.2. Estudio del proceso de Adsorción

En el estudio del proceso de adsorción se consideraron los datos obtenidos con el agua destilada (AD) en las investigaciones realizadas en el CEA, para establecer una comparación con los datos experimentales del ART.

3.2.1. Dosificación de Biomosas de bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz.

En la *Figura 26* y *27* se presentan los resultados de la capacidad de adsorción q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y % Remoción de la CPX con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en ART y AD.

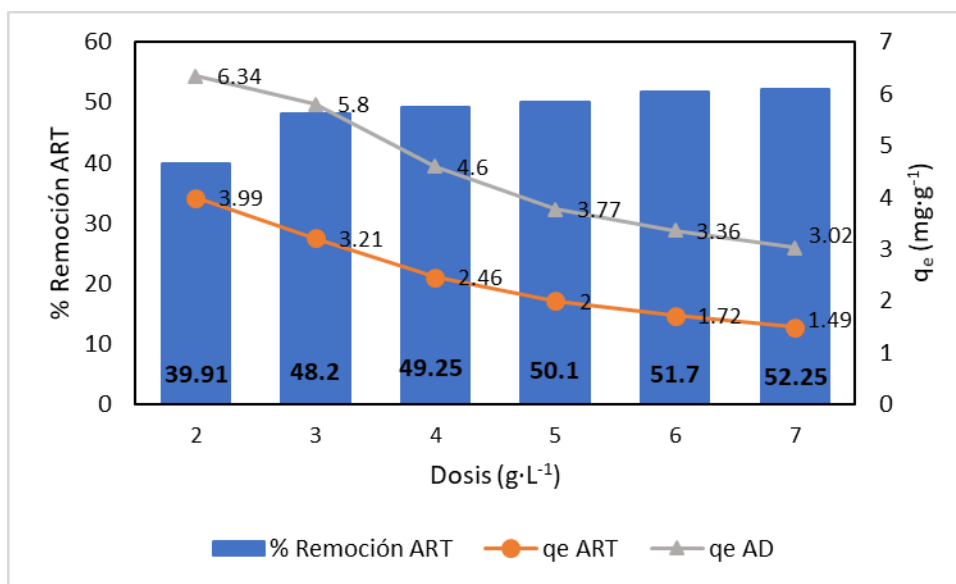


Figura 26: Influencia de la dosificación de biomasa en la capacidad de adsorción de la CPX con bagazo de caña de azúcar en ART vs AD.

Fuente: Autores y CEA

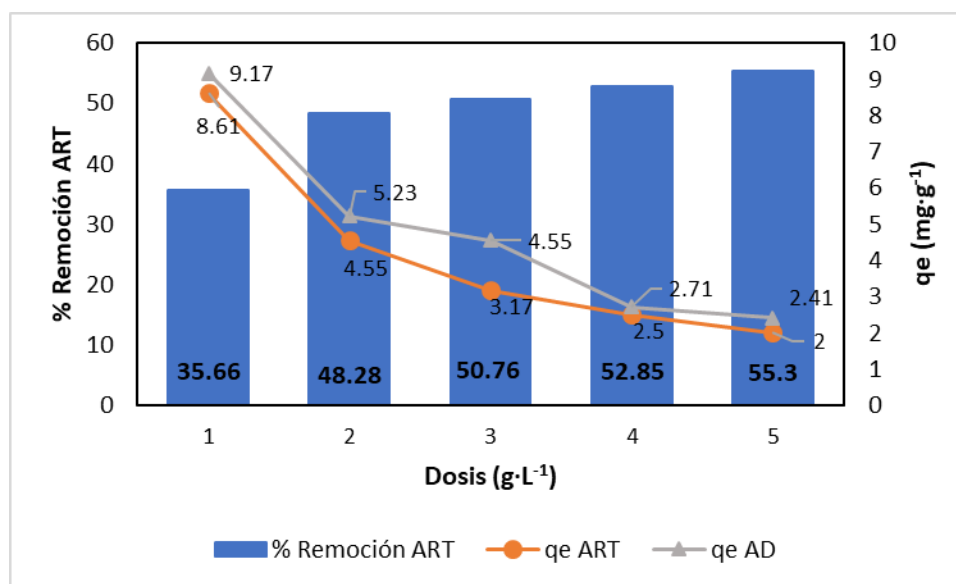


Figura 27: Influencia de la dosificación de biomasa en la capacidad de adsorción y remoción de la CPX con tusa de maíz en ART vs AD.

Fuente: Autores y CEA

En la *Figura 26* se puede observar como la cantidad de fármaco CPX adsorbido por unidad de biomasa ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) en ART disminuye al aumentar la dosis de bagazo de caña de azúcar, el valor más alto es de $3.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ con $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y el más bajo es de $1.49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ con $7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y para una dosis de $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ se obtuvo una q_e de $3.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Los resultados con el AD son casi el doble de los obtenidos ART. Los datos del % de remoción y q_e permiten definir la dosis de $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para el ART, valor igual al usado en AD.

En la *Figura 27*, se observa que los resultados de la capacidad de adsorción en AD son similares a los obtenidos en el ART usando tusa de maíz como adsorbente. En este caso la dosis de adsorbente fijado según los porcentajes de remoción es de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, dosis usada también en agua destilada.

La disminución de la remoción de CPX sobre las biomásas, puede pasar debido a la presencia de materia orgánica DBO_5 , DQO_5 metales pesados, nitratos, nitritos, etc. (Tabla 8), que pueden competir con los sitios activos del adsorbente. En el caso del maíz estudios previos demuestran que la CPX tiene una afinidad mayor con esta biomasa que con el bagazo (Encalada Narvaez & Matute Ochoa, 2019), por lo que esta puede ser la razón para que se presente una disminución en la capacidad de adsorción del fármaco en agua residual tratada.

En el caso de la SMX la variación en la disminución de la capacidad de adsorción es contraria a la que presenta el CPX, es decir, disminuye más en el maíz que en el bagazo, resultado que confirma la mayor afinidad del SMX con el bagazo (Encalada Narvaez & Matute Ochoa, 2019) como se puede apreciar en las *Figuras 28* y *29* donde se muestran

la capacidad de adsorción q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) del bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz con SMX, en ART y AD.

Con el fin de obtener una capacidad de adsorción lo más parecida a la obtenida en agua destilada, para la adsorción del SMX sobre bagazo de caña de azúcar en ART, se tomó la dosis de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, un poco mayor a la dosis usada en AD de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (María Eulalia Peñafiel et al., 2019).

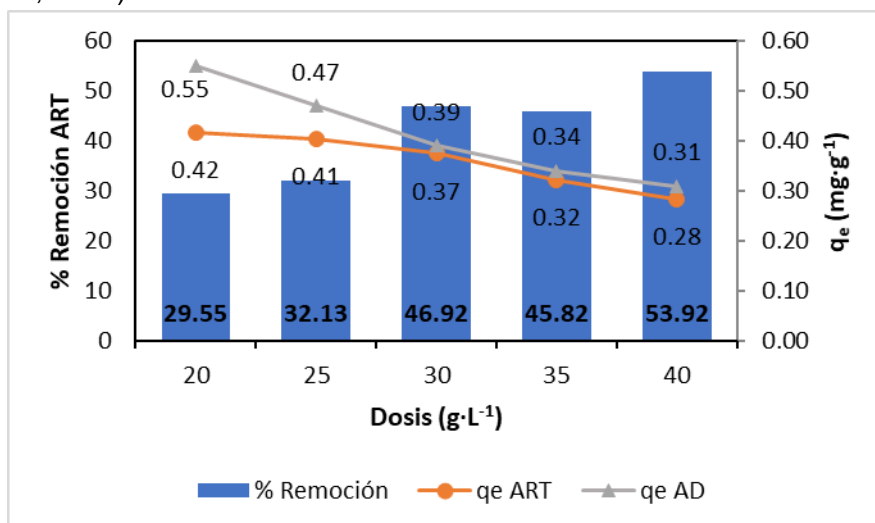


Figura 28: Influencia de la dosificación de biomasa en la capacidad de adsorción y remoción de la SMX con bagazo de caña de azúcar en ART vs AD.

Fuente: Autores y CEA

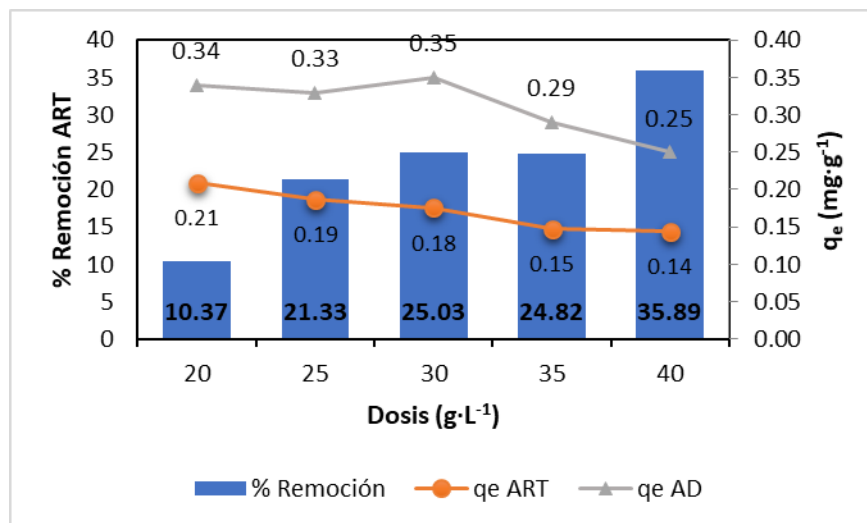


Figura 29: Influencia de la dosificación de biomasa en la capacidad de adsorción y remoción de la SMX con tusa de maíz en ART vs AD.

Fuente: Autores y CEA.



La diferencia del q_e es casi el doble en el AD que, en el ART con tusa de maíz, la dosis de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ es el que presenta un mayor q_e con un mayor porcentaje de remoción y fue tomada con la mejor dosis para la remoción del SMX.

Las dos biomásas presentan una disminución del q_e a medida que aumenta la dosis de la biomasa. Al igual que en la CPX existe la posibilidad de que los compuestos del ART interfieran en la adsorción del fármaco.

3.2.1.1. Influencia de las variables del agua residual tratada en el proceso de adsorción.

La *Tabla 8* muestra los máximos y mínimos de las mediciones en el laboratorio de Ucubamba.

Tabla 8: Datos de las variables del agua residual tratada vs. Límite máximo permisible de descarga del Tulsma, libro 6, anexo 1.

DATOS DEL ART PROVENIENTE DE UCUBAMBA					
Fecha de los análisis	Parámetro	Unidades	ART Maduración 2		Límite máximo permisible
			Min	Max	
06/02/2019, 13 y 27/03/2019	DBO ₅	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	21	41	100
	DBO ₅ Soluble	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	9	13	-----
	DQO	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	118	229	200
	DQO Soluble	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	48	72	-----
	Sólidos Sedimentables	$\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$	0.8	0.8	-----
	Sólidos Susp. Totales	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	33	64	130
	Sólidos Susp. Volátiles	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	31	61	-----
	Sólidos Totales	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	322	377	1,600.00
	Coliformes Totales	NMP/100ml	33,000.00	240,000.00	2,000.00
	Coliformes Termotolerantes	NMP/100ml	11,000.00	140,000.00	-----
Enero del 2016 a junio del 2018	Fosforo Total	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.52	5.1	10
	Nitrógeno Amoniacal	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10.7	21.31	30
	pH	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	6.77	7.47	6 – 9
	Sulfatos	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	19.13	82.72	1,000.00
	Sulfuros	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.1	1.6	0.5
	Sust. solubles al Hexano	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.9	21.33	30
	Al	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	122.6	419.8	5,000.00

Fe	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	304.98	590.35	10,000.00
Mn	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	74.98	200.92	2,000.00
As	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	30	30	100
Ba	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	22	68	2,000.00
B	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	51	874.6	2,000.00
Cd	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	10	10	20
Cu	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	10	17	1,000.00
Co	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	10	10	500
Sn	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	300	300	500
Hg	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	6	6	5
Ni	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	50	50	2,000.00
Ag	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	5	5	100
Pb	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	50	50	200
Se	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	200	200	100
V	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	5	5	-----
Zn	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	20.7	44.3	-----

Fuente: Autores y Ministerio del Ambiente. (2015).

Como se puede observar en la *Tabla 8*, las ART de la PTAR de Ucubamba presenta una variedad de metales pesados, materia orgánica, sólidos, coliformes y otros. Shimabuku et al. (2016) afirma que, la presencia de materia orgánica en las aguas residuales o naturales enriquecidas con fármacos hace que la cantidad de adsorbente necesaria para un mismo porcentaje de remoción (75%) sea mayor. Según estos autores la materia orgánica compite con los sitios activos del adsorbente, esto explicaría la disminución del porcentaje de remoción obtenida con la misma dosis de biomásas en comparación con las soluciones en agua destilada. Mostafa et al. (2014) en su trabajo observó distintas formas de materia orgánica en aguas superficiales y aguas residuales afecta significativamente la adsorción debido a la competencia de la materia orgánica con los sorbatos por los sitios activos del adsorbente.

Otro lado, Li et al. (2020), demuestra que la adsorción de SMX sobre un biocarbón mejora en presencia de Cu (II), la capacidad de adsorción del SMX aumentó en 2.01-3.56 veces y asegura a que se debe a que el cobre actúa como sitio activo para la adsorción del fármaco. Tao et al. (2019) también afirma que la adsorción del SMX aumenta en presencia de Cd. De igual manera Sun et al. (2014) demostró que la adsorción del CPX aumenta con la presencia de Ni (II), debido a la formación de complejos Ni-CPX que tienen mayor afinidad con el adsorbente.

En este caso de estudio, la adsorción del SMX y CPX disminuye en ambas biomásas, lo cual se podría deber a la presencia de materia orgánica y otros compuestos como los nitratos, sulfatos y sólidos que compiten por los sitios activos de la biomasa.

3.2.2. Influencia de los Tiempos de Contacto en la Remoción de la Ciprofloxacina y Sulfametoxazol.

Para el estudio de tiempo de contacto con la CPX, se tomó la cantidad $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de bagazo de caña de azúcar y $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de tusa de maíz, en el caso del SMX para las dos biomásas se tomó una dosis de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. En la *Figura 30 y 31* se muestran los resultados de la capacidad de adsorción q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de la CPX en ART y AD con bagazo de caña y tusa de maíz y las *Figuras 32 y 33* muestran los resultados de la capacidad de adsorción q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de la SMX.

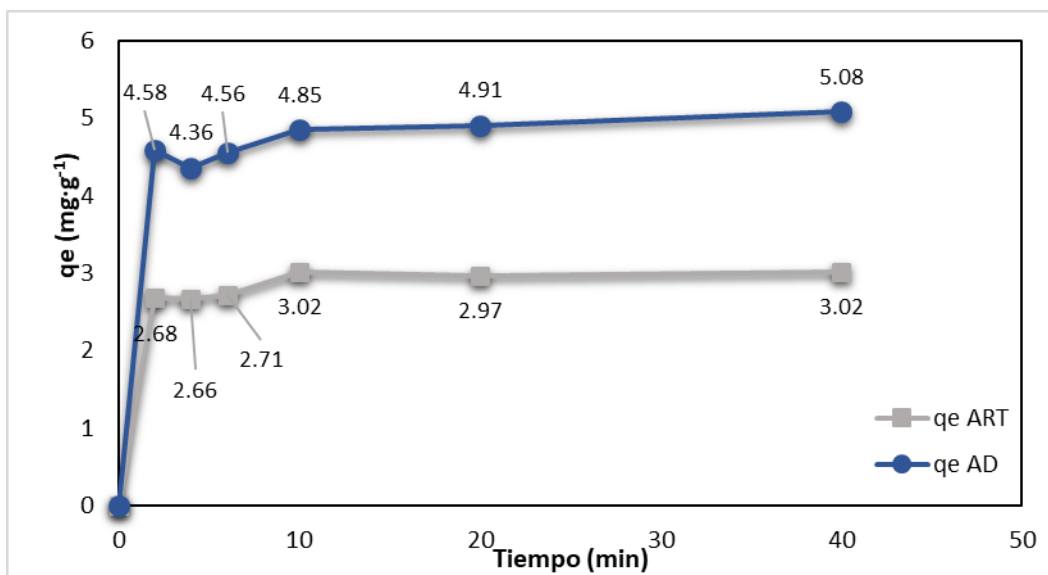


Figura 30: Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de la CPX con bagazo de caña de azúcar en ART vs AD.

Fuente: Autores y CEA.

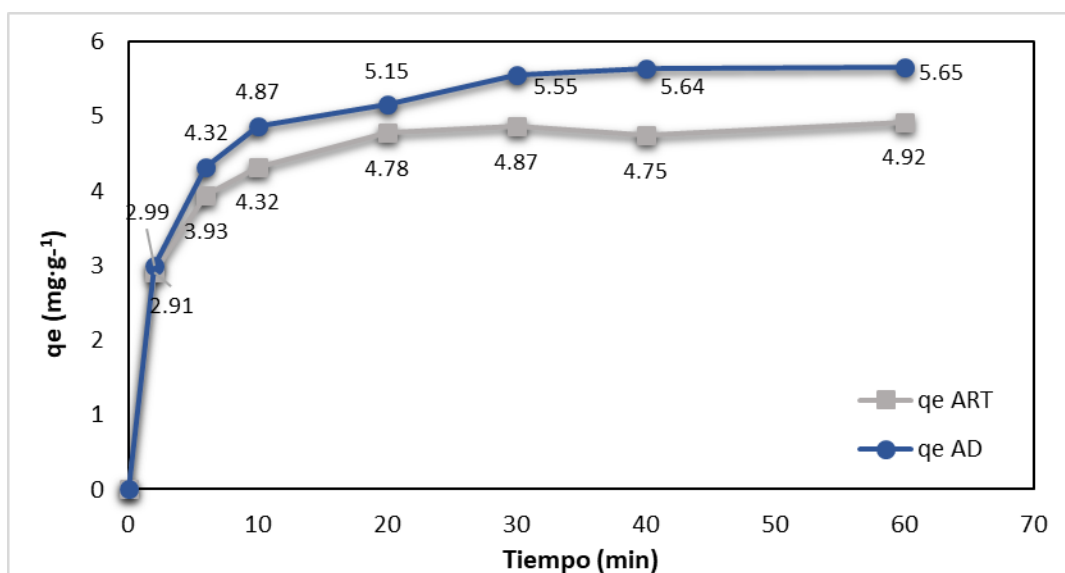


Figura 31: Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de la CPX con tusa de maíz en ART vs AD.
Fuente: Autores y CEA.

Tanto en agua destilada como en agua residual tratada, el proceso de adsorción se muestra rápido en los primeros min, y luego un proceso mucho más lento hasta llegar al equilibrio. En ambos casos en equilibrio llega alrededor de los 60 min.

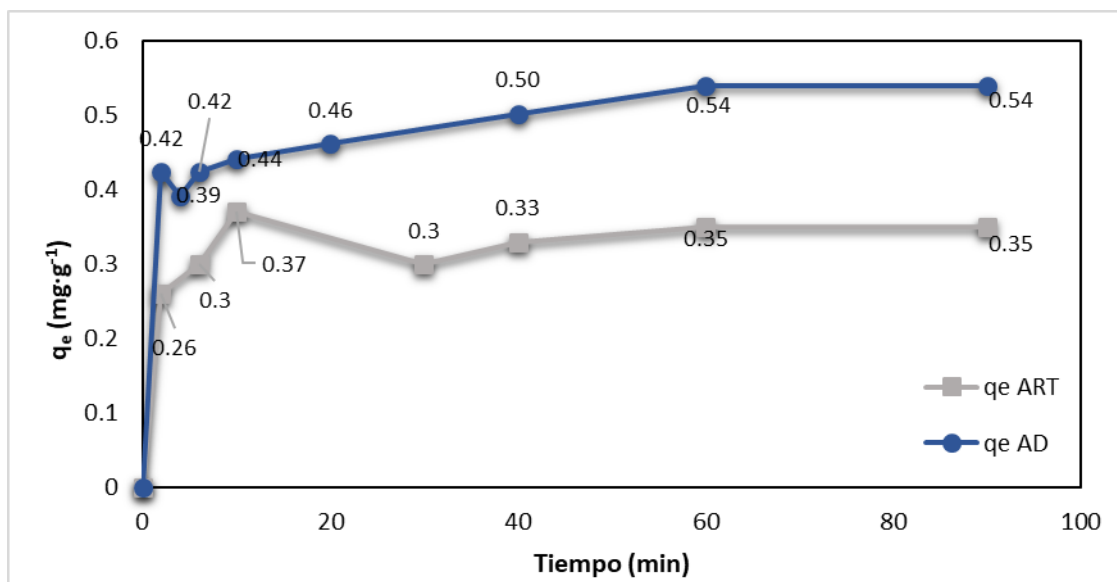


Figura 32: Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción del SMX con Bagazo de caña de azúcar en ART vs AD.
Fuente: Autores y CEA

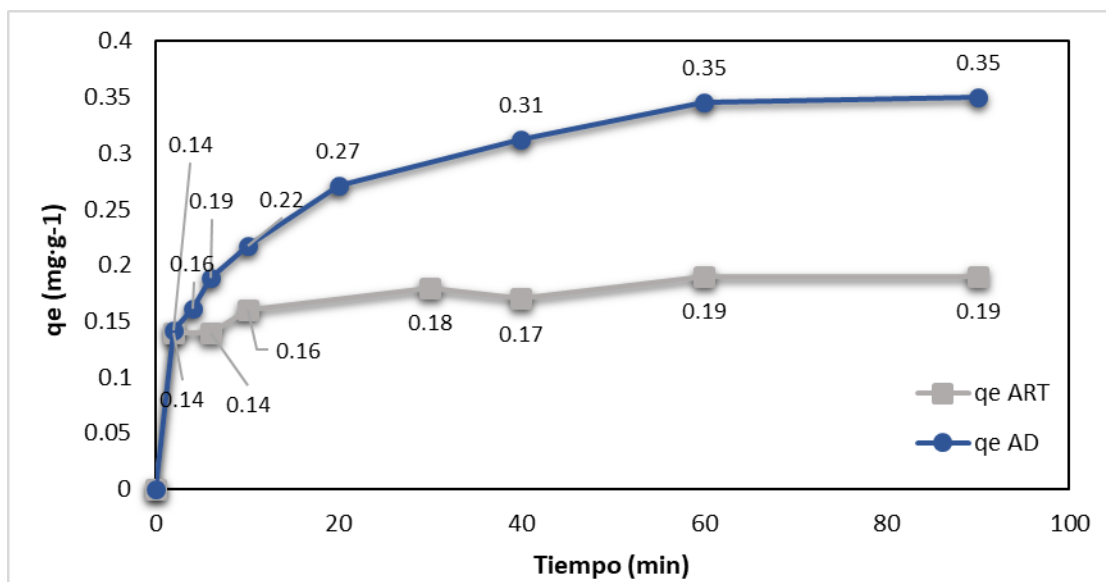


Figura 33: Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción del SMX con tusa de maíz en ART vs AD.
Fuente: Autores y CEA

Las Figura 32 y 33 demuestran la influencia del tiempo de contacto en la adsorción del SMX sobre bagazo y tusa de maíz, mostrando al igual que la CPX un proceso de adsorción rápido en los primeros minutos y un avance un poco más lento hacia el equilibrio.

3.2.3. Influencia de la Concentración y Temperatura en la Remoción de la Ciprofloxacina y Sulfametoxazol.

Para analizar la influencia de la concentración y temperatura en la remoción de los fármacos, se empleó temperaturas de 20, 30 y 40°C, con concentraciones de 5, 10, 20, 30, 40 y 50 ppm.

En la Figura 34 podemos observar los resultados obtenidos con las biomásas de bagazo de caña de azúcar con CPX en ART, que muestran una ligera influencia de la temperatura en el proceso, con tendencia a disminuir la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura, estos resultados son parecidos a los obtenidos en agua destilada (Peñafiel et al. 2019).

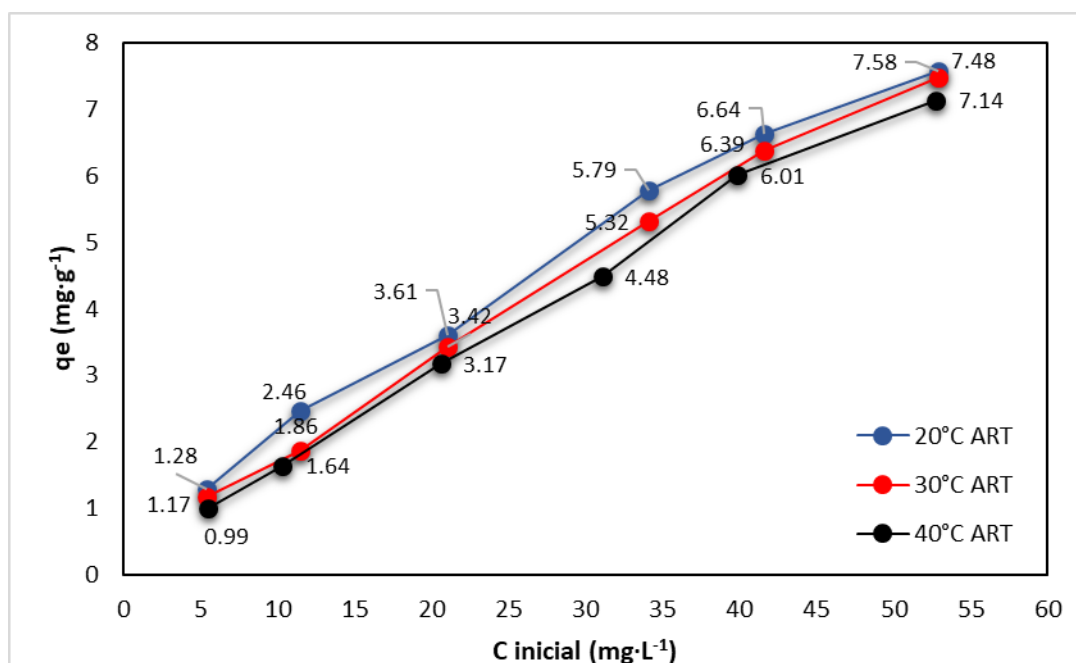


Figura 34: Capacidad de adsorción (q_e) de la CPX a 20, 30 y 40°C con bagazo de caña de azúcar en ART.

Fuente: Autores.

En la Figura 35 se muestra una comparación de la adsorción de CPX sobre bagazo de caña de azúcar, a 20°C, que presenta la misma tendencia de disminución de la capacidad de adsorción y una tendencia marcada en el proceso de adsorción.

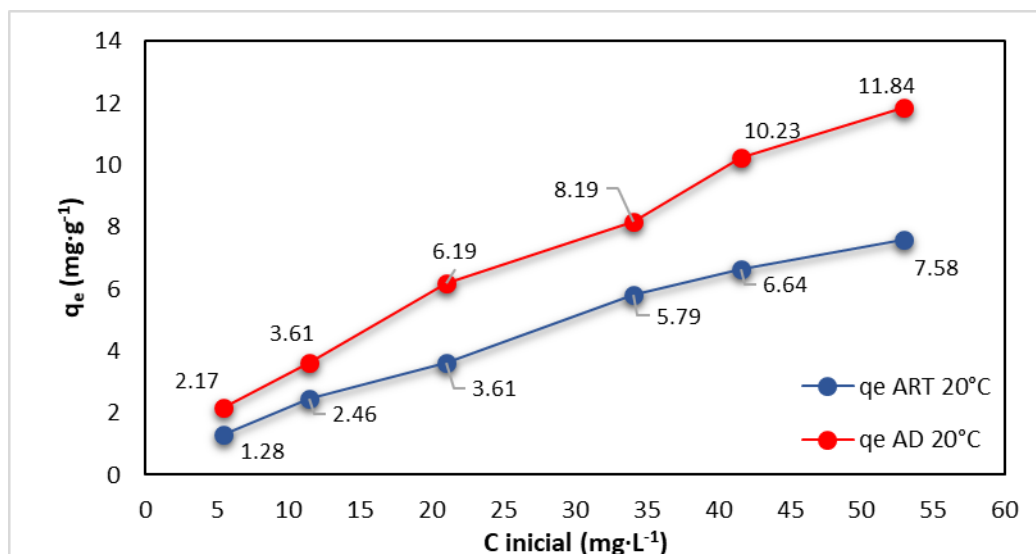


Figura 35: Capacidad de adsorción (q_e) de la CPX con bagazo de caña de azúcar en ART vs AD a 20°C.

Fuente: Autores y CEA.

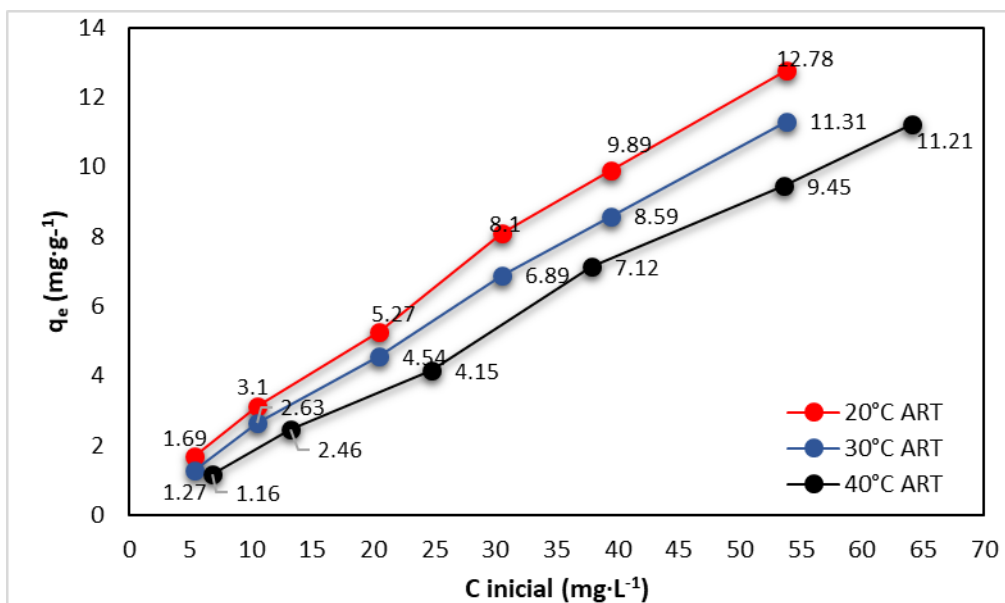


Figura 36: Capacidad de adsorción (q_e) de la CPX a 20, 30 y 40°C con tusa de maíz en ART.
Fuente: Autores.

Los resultados parecidos, de disminución de la capacidad de adsorción con la temperatura se presentan en el caso de la tusa de maíz como adsorbente, lo que se puede observar en la Figura 36.

Los resultados determinan que la temperatura tiene una leve influencia de la adsorción, siendo más favorable a temperaturas más bajas (Moubarik et al., 2015; Nasiruddin et al., 2007; Peñafiel et al., 2019), la temperatura más óptima para este caso de estudio es de 20°C y que a concentraciones más bajas de fármaco habrá un mayor porcentaje de adsorción.

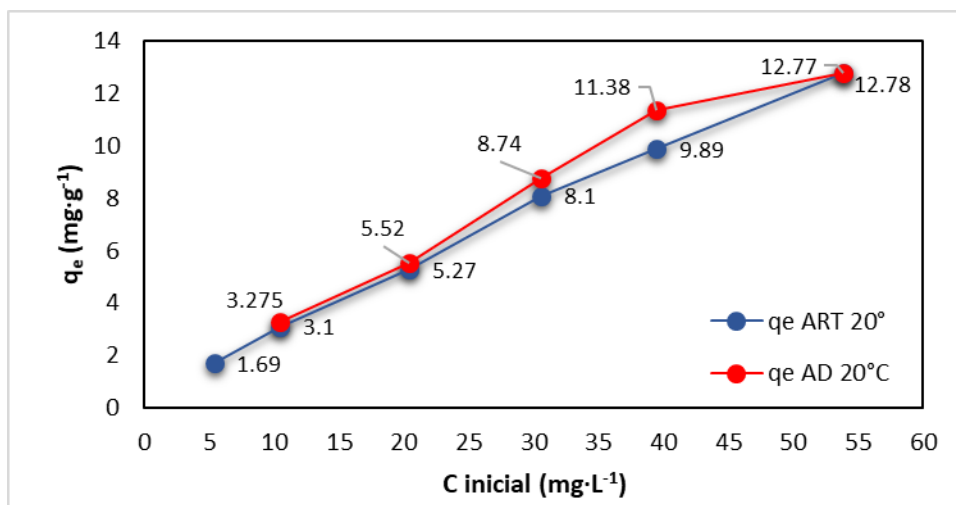


Figura 37: Capacidad de adsorción (q_e) de la CPX con tusa de maíz en ART vs AD a 20°C.
Fuente: Autores y CEA

En la *Figura 37* se observa como la capacidad de adsorción de la CPX obtenidos de AD sobre tusa de maíz son similares, como ya se había indicado anteriormente.

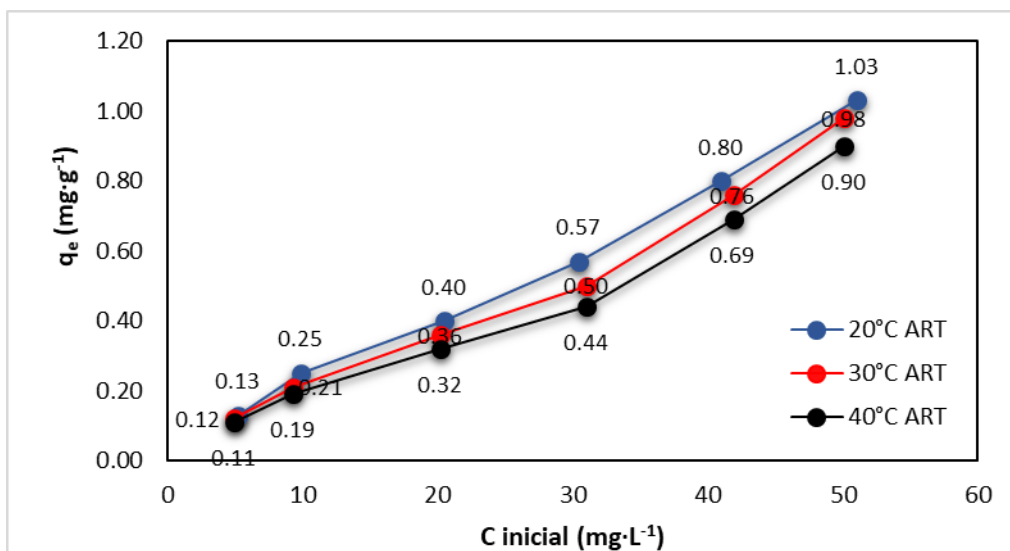


Figura 38: Capacidad de adsorción (q_e) de SMX a 20, 30 y 40°C con bagazo de caña de azúcar en ART.

Fuente: Autores

En la *Figura 38 y 40* se grafican los valores obtenidos en las pruebas de concentración y temperatura con el bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz, respectivamente, en la adsorción de SMX se observa como la capacidad de adsorción (q_e) aumenta mientras mayores sean las concentraciones iniciales, mientras que esta capacidad de adsorción disminuye con la temperatura.

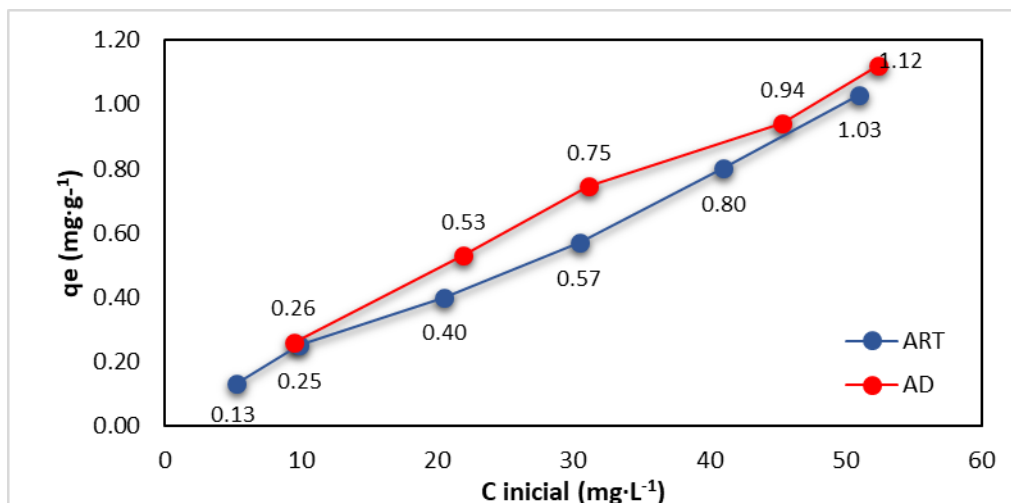


Figura 39: Capacidad de adsorción (q_e) de SMX a 20°C con bagazo de caña de azúcar en ART y AD.

Fuente: Autores y CEA

La Figura 39 corresponde a la comparación de las capacidades de adsorción para ART y AD con bagazo de caña de azúcar y SMX a 20°C, en la cual se observa que el q_e es mayor para el AD en comparación del ART.

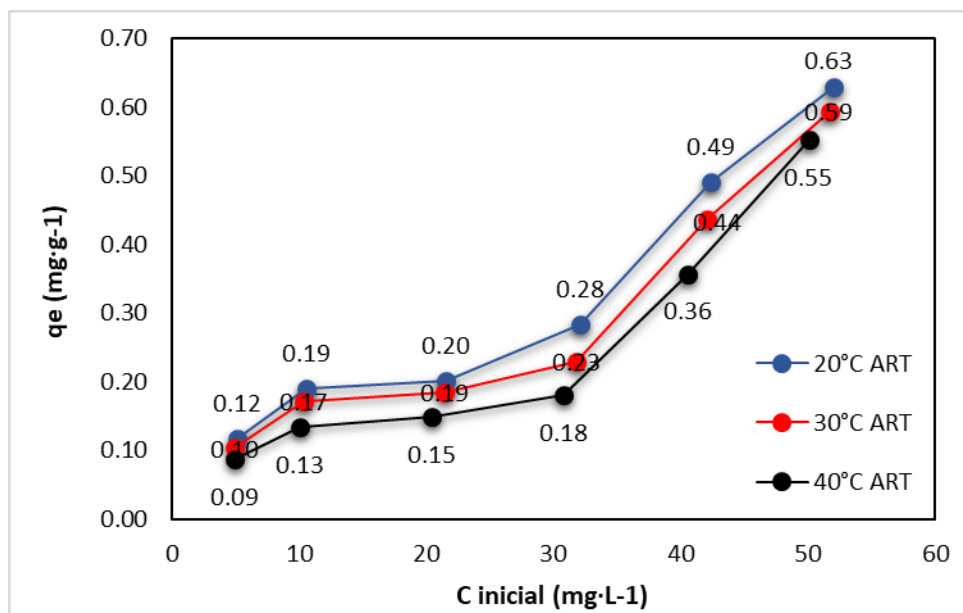


Figura 40: Capacidad de adsorción (q_e) de SMX a 20, 30 y 40°C con tusa de maíz en ART.
Fuente: Autores

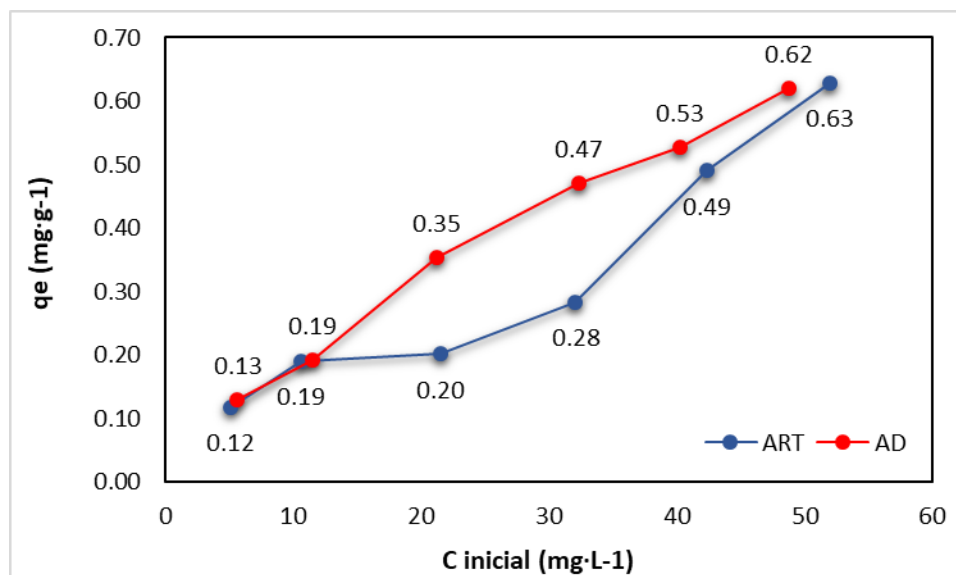


Figura 41: Capacidad de adsorción (q_e) de SMX a 20°C con tusa de maíz en ART y AD.
Fuente: Autores y CEA

La Figura 41 se observa la capacidad de adsorción del SMX sobre tusa de maíz, en agua de AD y ART. En ese caso se observa una tendencia a la disminución de la capacidad de

adsorción en agua residual, comportamiento que ya ha sido observado en el estudio de dosis de biomasa y del tiempo de contacto. Una menor disminución o una menor diferencia entre las capacidades de adsorción a concentraciones baja se puede deber a una influencia a la presencia de metales que favorecen la adsorción (Li et al., 2020). Por otra parte, la adsorción de este fármaco sobre la tusa de maíz en ART tiene una isoterma tipo BET más marcada que en AD. En agua destilada, los datos a concentraciones bajas se ajustan al modelo de Freundlich (M. E. Peñafiel et al. 2019), lo que no sucede en ART, este último presenta una menor adsorción, como ya se había indicado anteriormente.

3.3. Aplicación del Estudio Cinético de Adsorción

Para el estudio de Cinética de Adsorción consideramos los resultados de la prueba de tiempos de contacto para obtener los modelos cinéticos de Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden con el bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz, donde el coeficiente de correlación (R^2) ayuda un ajuste mejor.

3.3.1. Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden

3.3.1.1. Ciprofloxacina con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en agua residual tratada y agua destilada.

En la *Tabla 9* se muestran los datos de las constantes de los modelos cinéticos aplicados a los datos experimentales, Pseudo Primer y Pseudo Segundo Orden. Los ajustes evaluados a través del coeficiente de correlación, muestran un mejor ajuste al modelo de Pseudo Segundo Orden, exhibiendo un coeficiente más alto. Las *Figura 42* y *43* muestran los ajustes de los datos experimentales con los modelos. En la adsorción del CPX los valores de la constante K_2 son muy similares en agua destilada y en agua residual lo que indica que no hay diferencias significativas en la velocidad de adsorción, es decir en la cinética de la adsorción. El ajuste al modelo de Pseudo Segundo Orden indica procesos de adsorción físicos y químicos (fisi y quimisorción)

Tabla 9: Parámetros para ajustar al Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden, de la CPX con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en ART y AD.

Líquido con fármaco	Adsorbente	PSEUDO PRIMER ORDEN			PSEUDO SEGUNDO ORDEN		
		K_1 (min^{-1})	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
ART	BCA	-0.17	4.02	0.78	1,03	3,26	0.99
	TM	-0.03	3.38	0.41	0.48	3,36	0.99
AD	BCA	0.04	5.73	0.76	0.9	5.78	0.99
	TM	0.04	5.6	0.82	0.55	5,86	0.99

Fuente: Autores.

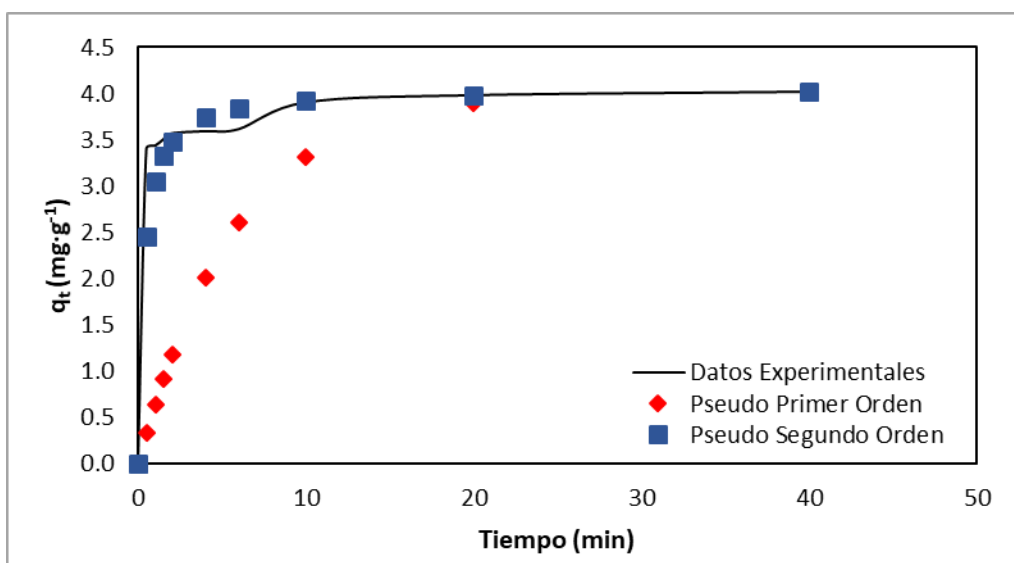


Figura 42: Datos experimentales vs Modelos Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden para CPX y bagazo de caña de azúcar.
Fuente: Autores.

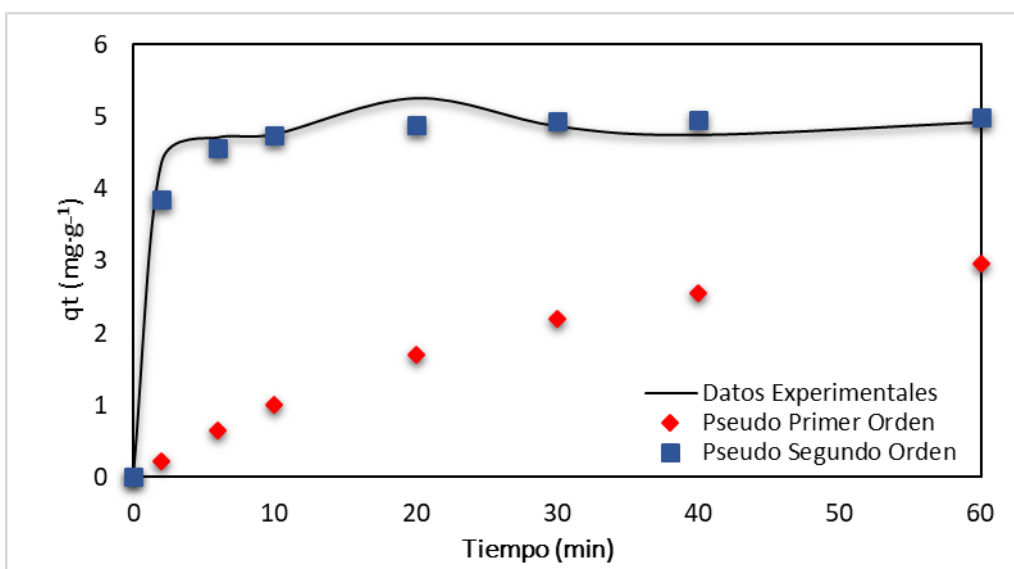


Figura 43: Datos experimentales vs Modelos Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden para CPX y tusa de maíz.
Fuente: Autores

3.3.1.2. Sulfametoxazol con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en agua residual tratada y agua destilada.

La *Tabla 10* muestra los datos de las constantes de los modelos de Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden para el SMX tanto en agua residual tratada como destilada, el

mejor ajuste se da igualmente al modelo de Psuedo Segundo Orden que presenta un coeficiente de correlación mayor. En el caso de este fármaco, los valores de K_2 aumenta en el ART, lo que sugiere que existe un aumento de la velocidad de adsorción en el ART en comparación con el AD, sin embargo, la velocidad de adsorción de estas biomásas es mayor a la de otros materiales usados para remover SMX. Las Figuras 44 y 45 presentan los ajustes a los modelos del SMX con las biomásas.

Tabla 10: Parámetros para ajustar al Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden del SMX con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en ART y AD.

Líquido con fármaco	Adsorbente	PSEUDO PRIMER ORDEN			PSEUDO SEGUNDO ORDEN		
		K_1 (min^{-1})	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
ART	BCA	0.08	0.35	0.73	2.76	0.35	0.99
	TM	0.05	0.19	0.85	2.37	0.20	0.99
AD	BCA	0.004	0.54	0.89	1.23	0.51	0.99
	TM	0.014	0.31	0.95	1.77	0.32	0.99

Fuente Autores.

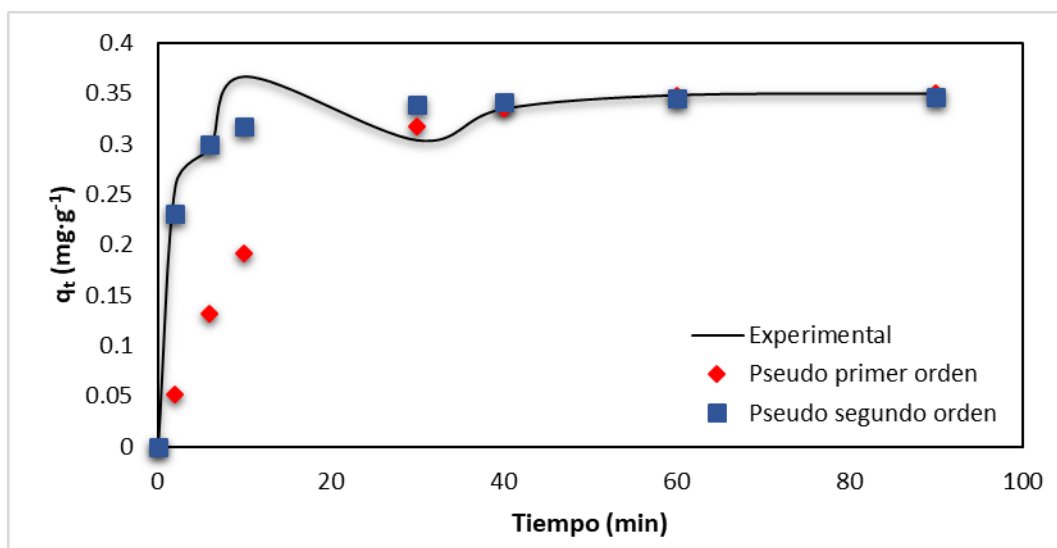


Figura 44: Datos experimentales vs Modelos Pseudo Primer y Segundo Orden para SMX y bagazo de caña de azúcar.

Fuente: Autores

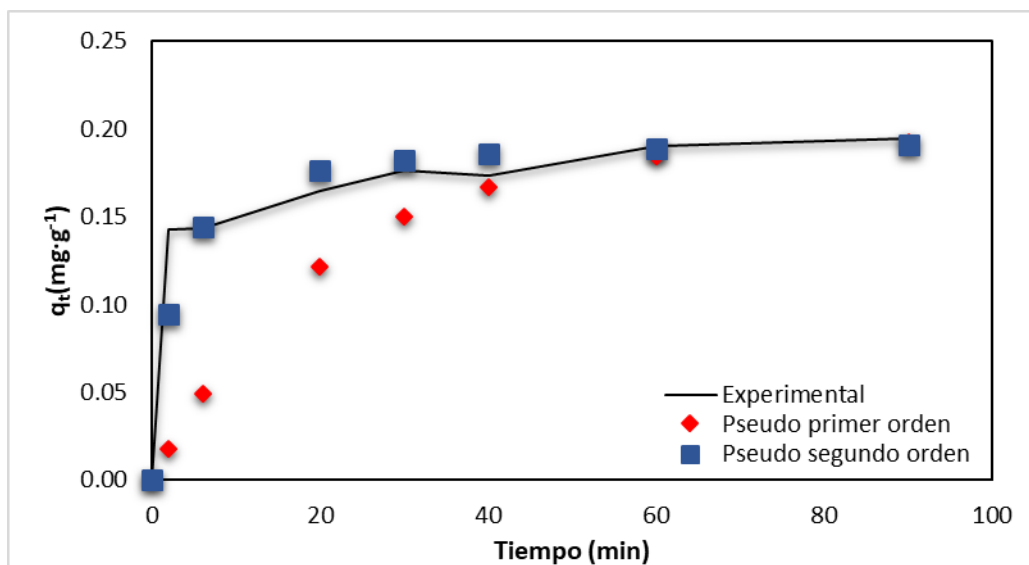


Figura 45: Datos experimentales vs Modelos Pseudo Primer y Segundo Orden para SMX y tusa de maíz.

Fuente: Autores.

3.4. Modelos de Equilibrio de Adsorción

Los Modelos o Isotermas de Equilibrio de Adsorción utilizados en el estudio son Langmuir, Freundlich y BET tanto para el bagazo de caña de azúcar como para la tusa de maíz.

3.4.1.1. Ciprofloxacina con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en agua residual tratada y agua destilada a distintas temperaturas.

En la *Tabla 11* se presenta los valores de las constantes con los modelos de equilibrio de adsorción Langmuir, Freundlich y BET a 20, 30 y 40°C en la adsorción de CPX en la biomasa de bagazo de caña de azúcar.

Tabla 11: Resultados de los modelos de Langmuir, Freundlich y BET aplicados a la CPX con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en ART y AD a 20, 30 y 40 °C.

Líquido con fármaco	Adsorbente	T (°C)	Langmuir			Freundlich			BET			
			K_L (L·mg ⁻¹)	q_m (mg·g ⁻¹)	R^2	K_F (L·mg ⁻¹)	n	R^2	C_s (mg·L ⁻¹)	q_s (mg·g ⁻¹)	C_{BET} (L·mg ⁻¹)	R^2
ART	BCA	20	0.07	11.11	0.92	0.98	1.65	0.99	60	4.26	17.26	0.96
		30	0.05	8.35	0.79	0.53	1.28	0.99	53	3.79	8.80	0.93
		40	0.01	7.42	0.87	0.39	1.16	0.99	43	2.32	23.04	0.85
	TM	20	0.03	18.87	0.87	0.99	1.30	0.99	79	7.00	6.70	0.97
		30	0.02	14.28	0.85	0.77	1.21	0.99	53	4.45	6.77	0.97
		40	0.01	11.04	0.54	0.32	1.09	0.99	79	4.22	18.08	0.90
AD	BCA	20	0.17	17.24	0.96	2.32	1.78	0.98	67	9.69	10.23	0.99

TM	30	0.16	13.69	0.97	1.28	1.56	0.98	70	4.02	6.89	0.98
	40	0.074	12.65	0.94	1.2	1.67	0.97	72	2.03	7.49	0.98
	20	0.029	26.31	0.93	1.05	1.34	0.99	--	--	--	--
	30	0.036	19.6	0.96	0.95	1.41	0.99	--	--	--	--
	40	0.025	18.18	0.93	0.626	1.33	0.98	--	--	--	--

Fuente: Autores.

Tanto en ART como en AD, el proceso se ajusta mejor al modelo de Freundlich para ambas biomásas. Un ajuste a este modelo significa una adsorción con formación en multicapas, sobre sólidos con una superficie heterogénea. En las Figuras 46 y 47 se muestra el ajuste de los datos experimentales con los modelos aplicados para la adsorción de CPX sobre bagazo y maíz, respectivamente.

En AD no se presentan resultados de la isoterma de BET debido a que los datos experimentales se ajustan a Freundlich y no fue necesario aplicar otro modelo matemático.

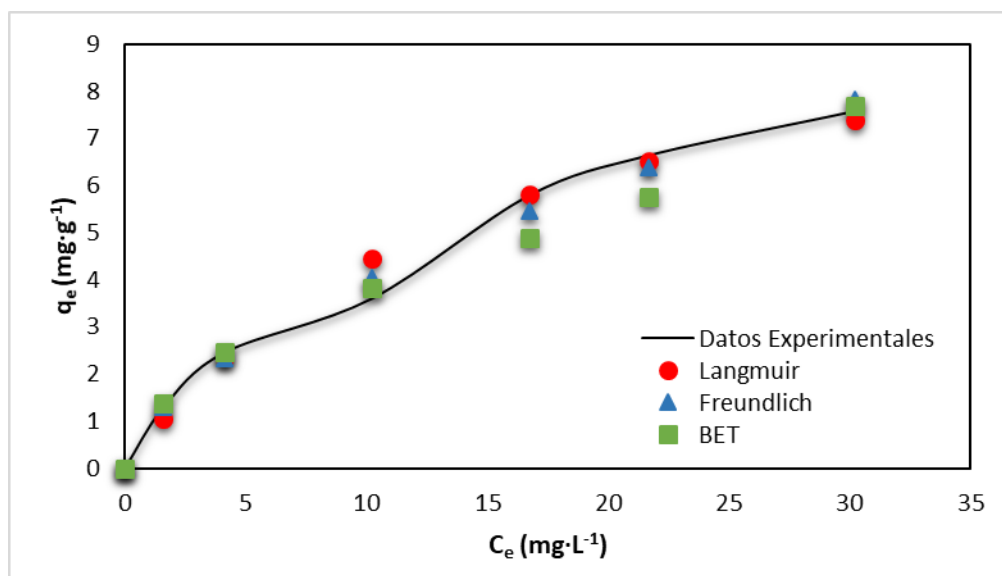


Figura 46: Comparación de los datos experimentales y calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich y BET para CPX y bagazo de caña de azúcar a 20°C.

Fuente: Autores.

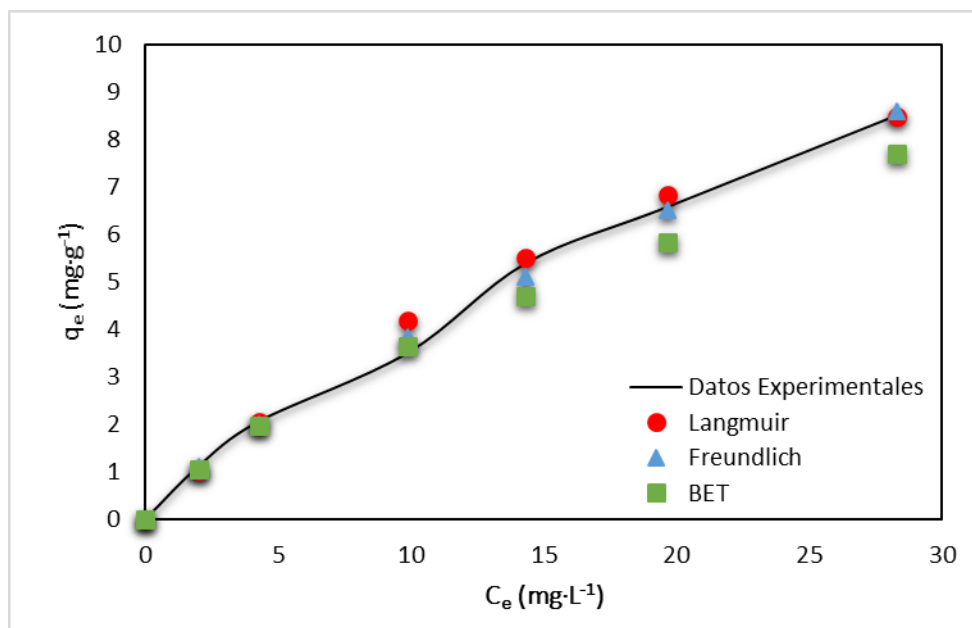


Figura 47: Comparación de los datos experimentales y calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich y BET para CPX y tusa de maíz a 20°C.
Fuente: Autores.

3.4.1.2. Sulfametoxazol con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en agua residual tratada y agua destilada a distintas temperaturas.

En la *Tabla 12* se presentan los resultados obtenidos con los modelos de equilibrio de adsorción Langmuir, Freundlich y BET a 20, 30 y 40°C para el proceso de adsorción de sulfametoxazol con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en agua residual y agua destilada.

Tabla 12: Resultados de los modelos de Langmuir Freundlich y BET, aplicados al SMX con bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz en ART y AD a 20, 30 y 40 °C.

Líquido con fármaco	Adsorbente	T (°C)	Langmuir			Freundilch			BET			
			K_L (L·mg ⁻¹)	q_m (mg·g ⁻¹)	R^2	K_f (L·mg ⁻¹)	n	R^2	C_s (mg·g ⁻¹)	q_s (mg·g ⁻¹)	C_{BET} (L·mg ⁻¹)	R^2
ART	BCA	20	0.06	1.58	0.62	0.12	1.5	0.96	30	0.35	14.28	0.99
		30	0.05	1.49	0.5	0.1	1.48	0.94	26	0.2	72.96	0.99
		40	0.04	1.44	0.42	0.07	1.42	0.93	31	0.25	12.67	0.97
	TM	20	0.06	0.7	0.43	0.09	2.17	0.78	40	0.11	42.08	0.95
		30	0.05	0.62	0.38	0.07	2.07	0.75	36	0.07	19.57	0.93
		40	0.04	0.59	0.27	0.05	1.83	0.72	38	0.06	20.8	0.96
AD	BCA	20	0.38	1.78	0.74	0.15	1.88	0.94	77	0.6	19.35	0.99

TM	30	0.4	1.68	0.89	0,13	1,76	0,98	68	0.56	28.14	0.98
	40	0.39	1.65	0.68	0,11	1,88	0,90	67	0.53	31.29	0.98
	20	0.85	0.063	0.91	0.08	1.7	0.9	65	0.5	15.88	0.99
	30	0.67	0.055	0.91	0.088	1.63	0.9	55	0.4	17.02	0.99
	40	0.62	0.045	0.92	0.044	1.49	0.95	42	0.27	20.6	0.99

Fuente: Autores

El mejor ajuste tanto en agua destilada como el agua residual es con el modelo BET, lo que indica una adsorción en multicapas (Ebadi et al., 2009; Foo & Hameed, 2010). En el modelo de Langmuir se evidencia que los valores de q_m (máxima capacidad de adsorción), disminuyen al trabajar con agua residual, lo que indica también una disminución de la adsorción del fármaco.

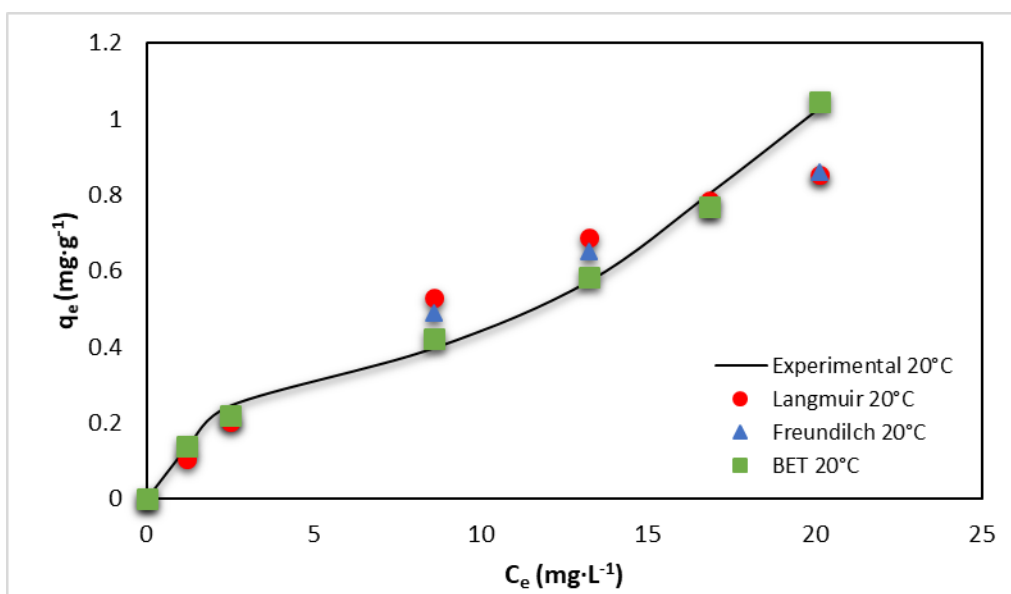


Figura 48: Datos experimentales vs isotermas de Langmuir, Freundlich y BET para SMX y bagazo de caña de azúcar a 20°C.

Fuente: Autores

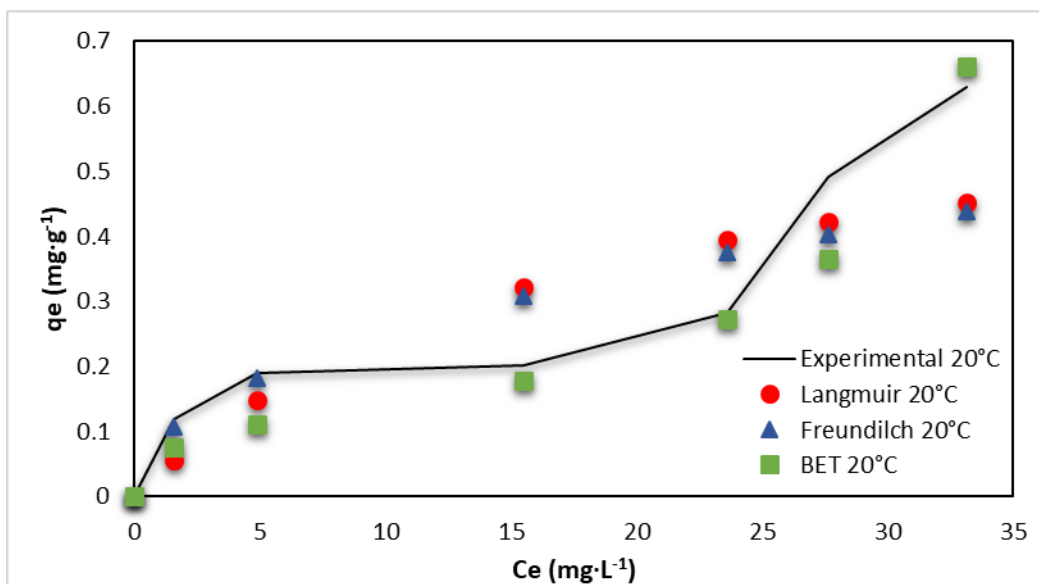


Figura 49: Datos experimentales vs isoterma de Langmuir, Freundlich y BET para SMX y tusa de maíz a 20°C.

Fuente: Autores

En la Figura 48 y 49 muestra las tendencias de las isoterma Langmuir, Freundlich y BET comparando con los datos experimentales a 20°C en bagazo de caña de azúcar y la tusa de maíz respectivamente. En ambos casos, los datos experimentales tienen un mejor ajuste con la isoterma de BET, con un R^2 de 0.9916 para el bagazo de caña de azúcar y un R^2 de 0.94 para la tusa de maíz.

La remoción de antibióticos de aguas residuales ha sido reportada en algunas investigaciones (Coimbra et al., 2016; Putra et al., 2009), siendo la conclusión que la cantidad de fármaco adsorbido es menor en aguas residuales que en agua pura, debido a la competición por sitios activos del adsorbente por otros contaminantes presentes en el agua.

3.5. Comparación de las Biomosas para cada fármaco

Tabla 13: Comparación del q_{max} a 20°C de las diferentes biomosas utilizadas en el proceso de adsorción con los fármacos CPX y SMX.

Fármaco	Adsorbente	q_{max} (mg·g ⁻¹) a 20°C
CPX	Bagazo de caña de azúcar	11.11
	Tusa de maíz	18.87
SMX	Bagazo de caña de azúcar	1.58
	Tusa de maíz	0.73

Fuente: Autores

En el estudio de equilibrio con la isoterma de Langmuir para CPX se puede ver en la *Tabla 13* el bagazo de caña de azúcar tiene una capacidad de adsorción máxima menor que de la tusa de maíz, esto puede deberse a que los grupos funcionales de la tusa de maíz funcionan mejor en el proceso de adsorción, además por la afinidad que puede mostrar el fármaco con la biomasa.

Por el contrario, la capacidad máxima de adsorción del SMX se presenta en el bagazo de caña de azúcar, siendo esta mayor al doble de la presentada por la tusa de maíz, de igual manera la capacidad de adsorción máxima es mayor en para el bagazo de caña de azúcar.

Los resultados obtenidos en la remoción de CPX y SMX sobre bagazo de caña de azúcar y tusa de maíz muestran que la CPX es más afín a las dos biomásas que SMX debido principalmente a los grupos funcionales de la CPX como el -OH, este está más disponible a formar puentes de -H con los grupos funcionales de las biomásas que se encuentra en la *Tabla 10* y la *Tabla 11*, de igual manera la presencia de -F que tiene la facilidad de formar enlaces con la biomasa.

La adsorción de la CPX es mayor en tusa de maíz que en bagazo de caña de azúcar, y la mayor adsorción de SMX es en bagazo de caña de azúcar, esta misma tendencia se observó en el trabajo de columnas de lecho fijo de Encalada Narvaez & Matute Ochoa. (2019).

3.6. Resultados de la Conductividad Eléctrica

Tabla 14: Resultados de Conductividad del agua residual con la CPX y SMX y los adsorbentes bagazos de caña de azúcar y tusa de maíz.

Conductividad					
Antes de la adsorción ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)		Fármaco + Adsorbente	Después de adsorción		
			Mínimo ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Máximo ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Promedio ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
500.00	CPX	Bagazo de caña	544.00	605.00	590.33
533.00		Tusa de maíz	597.00	643.00	615.00
484.00	SMX	Bagazo de caña	523.50	598.00	565.54
467.00		Tusa de maíz	512.50	648.00	568.55

Fuente: Autores.

En esta investigación se midió la conductividad del ART antes y después de la experimentación para determinar si este parámetro varía con la adsorción. Las condiciones para la medición fueron la temperatura en un rango que oscila entre 20-23°C a un pH inicial de 7 antes de la adsorción y después a un pH de 5-6.



Los resultados que obtuvimos inicialmente del ART rodean los 450 y 530 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, los cuales son resultados muy similares a los obtenidos por Jiménez-Tototzintle (2018), mientras que los resultados post prueba dieron como resultado valores promedio de 565.54 y 650 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ similares a la investigación realizada por Kaboosi (2017). En la *Tabla 28* vemos que existe un aumento en la conductividad, esto puede deberse a la influencia de diferentes variables como menciona Galvín (2003), sales presentes en el agua, tiempo de disolución, regulación de pH, metales presentes y la temperatura (Pérez-López, 2016), en este caso específico puede deberse a la temperatura de trabajo y la regulación del pH.



CONCLUSIONES

- Los resultados de laboratorio para las aguas residuales tratadas (ART) obtenidas de la Planta de Tratamiento de Ucubamba se encuentran dentro de los límites permisibles para su descarga en cuerpos de agua natural según la Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: Recurso Agua, Libro VI, Anexo 1 (Ministerio del Ambiente, 2015).
- La cantidad de fármaco adsorbido en todos los casos fue menor en ART que en AD, indicando que existe una posible competencia de los sitios activos de la biomasa por otros contaminantes que pueden ser adsorbidos, como la materia orgánica y otros compuestos presentes en el agua.
- El tiempo para el proceso de adsorción en AD y en ART es el mismo, es decir el proceso cinético no tiene variación, aunque en la adsorción con el SMX la variación de la constante de velocidad K_2 es mayor en el agua destilada.
- El tipo de isoterma obtenida en todos los casos (biomasas y fármacos) se mantiene tanto en agua residual tratada como en destilada, lo que indica que no existe un cambio en el tipo de adsorción que se da en cada caso.
- En todos los casos, el proceso de adsorción para el estudio cinético se ajustó al modelo de Pseudo Segundo Orden lo que indica un adsorción física y química.
- Para el estudio de equilibrio, el modelo mayormente ajustable es Freundlich para el fármaco CPX y BET para SMX.
- La adsorción no varía significativamente con la temperatura en ninguno de los casos.



RECOMENDACIONES

- Se recomienda hacer un estudio de la cantidad de metales pesados y materia orgánica antes y después de la biosorción, para poder evaluar la sorción de los mismo en los biosorbentes y como estos pueden afectar tanto positiva como negativamente la sorción de los fármacos.
- Realizar la adsorción de la CPX y SMX en otros biosorbentes de bajo costo y fácil procesamiento con aguas residuales tratadas. Así también, realizar la adsorción de otros antibióticos de uso común en los biosorbentes ya estudiados con agua Residual tratada.
- Analizar la disposición final de los biosorbentes una vez que estos se saturen con el medicamento estudiado en este caso CPX y SMX cuando han culminado los estudios de biosorción y de no ser posible la reutilización de estos, investigar cual sería el mejor método para la disposición final de los biosorbentes saturados por el medicamento.
- Estudiar el proceso de biosorción de los fármacos con los biosorbentes en columna de lecho de fijo y conocer la eficiencia del mismo.
- Finalmente, se recomienda realizar de adsorción con mezcla de 2 o más antibióticos, debido a que en las aguas residuales tratadas se encontraran más un antibiótico.



BIBLIOGRAFÍA

- Abril, N., Bárcena, R., Reyes, E., Galván, A., Jorrín, J., Peinado José, ... Túnez, I. (2016). *Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*.
- Aguilar, F. (2013). *Contaminantes Emergentes: Efectos en la Salud y Medio Ambiente así como los Tratamientos para su remoción de las aguas residuales domésticas*. México.
- Ahmed, M. J., & Hameed, B. H. (2019). Insights into the isotherm and kinetic models for the coadsorption of pharmaceuticals in the absence and presence of metal ions: A review. *Journal of Environmental Management*, 252(July), 109617. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109617>
- Ahsan, M. A., Islam, M. T., Hernandez, C., Kim, H., Lin, Y., Curry, M. L., ... Noveron, J. C. (2018). Adsorptive Removal of Sulfamethoxazole and Bisphenol A from Contaminated Water using Functionalized Carbonaceous Material Derived from Tea Leaves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4215–4225. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.06.022>
- Álvarez Torrellas, S. (2014). *Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo*.
- Ashbolt, N. J., Amézquita, A., Backhaus, T., Borriello, P., Brandt, K. K., Collignon, P., ... Topp, E. (2013). Human Health Risk Assessment (HHRA) for Environmental Development and Transfer of Antibiotic Resistance. *Environmental Health Perspectives*, 121(9), 993–1001. <https://doi.org/10.1289/ehp.1206316>
- Baawain, M. S., Al-Jabril, M., & Choudril, B. S. (2014). Characterization of Domestic Wastewater Sludge in Oman from Three Different Regions and Recommendations for Alternative Reuse Applications. *Iranian Journal of Public Health*, 43(2), 168.
- Banin, E., Hughes, D., & Kuipers, O. P. (2017). Editorial: Bacterial pathogens, antibiotics and antibiotic resistance. *FEMS Microbiology Reviews*, 41(3), 450–452. <https://doi.org/10.1093/femsre/fux016>
- Barreto, R. (2017). *Contaminantes emergentes*. Universidad Autónoma de México, México.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *DES*, 239(1–3), 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>
- Bueno, M. J. M., Gomez, M. J., Herrera, S., Hernando, M. D., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2012). Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, 164, 267–273.



<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2012.01.038>

- Cabrera Andrade, L. F. (2017). *Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cáscara del tomate de árbol (Solanum betaceum)*. Retrieved from <https://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/14460>
- Chen, H., Gao, B., & Li, H. (2015). Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.063>
- Coimbra, R. N., Escapa, C., Paniagua, S., & Otero, M. (2016). Adsorptive removal of diclofenac from ultrapure and wastewater: a comparative assessment on the performance of a polymeric resin and activated carbons. *Desalination and Water Treatment*, 57(57), 27914–27923. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1186398>
- Cortacans, J., Hernández, A., Del Castillo, I., & Montes, E. (2006). Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación. *Ciccp.Es*, (March), 1–13.
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L., Morin-Crini, N., & Wilson, L. D. (2018). Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. Green Adsorbents for Pollutant Removal Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment. *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, 18, 978. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2_2i
- Cuizano, N., & Navarro, A. (2008). Biosorción de metales pesados por algas marinas: Posible solución a la contaminación a bajas concentraciones. Retrieved May 18, 2019, from https://www.researchgate.net/publication/40836141_Biosorcion_de_metales_pesados_por_algas_marinas_Posible_solucion_a_la_contaminacion_a_bajas_concentraciones
- Dalfior, B. M. (2013). Evaluation of coconut mesocarp for removing paracetamol in aqueous medium by batch experiments. Retrieved May 15, 2019, from Analytica website: https://www.researchgate.net/publication/264552264_Evaluation_of_coconut_mesocarp_for_removing_paracetamol_in_aqueous_medium_by_batch_experiments
- Delgadillo, G. A. (2013). Preparación-caracterización de carbones activados a partir de pepas de nispero de palo (*Mespilus communi*) y su aplicación como material adsorbente de fenol (Pontificia Universidad Católica del Perú). Retrieved from <http://repositorio.pucp.edu.pe/index/handle/123456789/74240>
- Dore, J. E., Houlihan, T., Hebel, D. V., Tien, G., Tupas, L., & Karl, D. M. (1996). Freezing as a method of sample preservation for the analysis of dissolved inorganic nutrients in seawater. *Marine Chemistry*, 53(3–4), 173–185. <https://doi.org/10.1016/0304->



4203(96)00004-7

- Dougherty, J. A., Swarzenski, P. W., Dinicola, R. S., & Reinhard, M. (2010). Occurrence of Herbicides and Pharmaceutical and Personal Care Products in Surface Water and Groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *Journal of Environment Quality*, 39(4), 1173. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0189>
- Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., & Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption*, 15(1), 65–73. <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>
- Encalada Narvaez, F. L., & Matute Ochoa, J. E. (2019). *Estudio de columnas de lecho fijo para la eliminación de Ciprofloxacina y Sulfametoxazol de soluciones acuosas utilizando residuos vegetales*.
- FAO. (2005). *ESTUDIO DEL POTENCIAL DEL USO ALTERNATIVO DE FUENTES DE AGUA: LAS AGUAS RESIDUALES*.
- FAO. (2018). Los contaminantes agrícolas: una grave amenaza para el agua del planeta.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010, January 1). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, pp. 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Galvín, R. (2003). *FISICOQUÍMICA Y MICROBIOLOGÍA DE LOS MEDIOS ACUÁTICOS Tratamiento y control de calidad de aguas Segunda edición*. Madrid.
- García, C., Gortáres, P., & Drogui, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, 2, 11.
- Genç, N., & Dogan, E. C. (2015). Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice. *Desalination and Water Treatment*, 53(3), 785–793. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.842504>
- Gil, J., Soto, M., Usma, I., & Gutiérrez, D. (2012). *Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos* (Vol. 7).
- Gimeno, O., García-Araya, J. F., Beltrán, F. J., Rivas, F. J., & Espejo, A. (2016). Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 290, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.022>
- Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3–4), 501–551. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)
- Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., Serrano, R., & Hernández, F. (2012). Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish



- Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere*, 87(5), 453–462. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2011.12.025>
- Hossain, A., Nakamichi, S., Habibullah-Al-Mamun, M., Tani, K., Masunaga, S., & Matsuda, H. (2018). Occurrence and ecological risk of pharmaceuticals in river surface water of Bangladesh. *Environmental Research*, 165, 258–266. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2018.04.030>
- Hreiz, R., Latifi, M. A., & Roche, N. (2015). Optimal design and operation of activated sludge processes: State-of-the-art. *Chemical Engineering Journal*, 281, 900–920. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.06.125>
- Hunter, R. P., Koch, D., Bhandari, A., Close, L. I., Kim, W., Hunter, R. P., ... Surampalli, R. Y. (2008). Occurrence of Ciprofloxacin, Sulfamethoxazole, and Azithromycin in Municipal Wastewater Treatment Plants. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, 275(October). <https://doi.org/10.1061/ASCE1090-025X200812>
- Ioannou, L. A., Puma, G. L., & Fatta-Kassinos, D. (2015). Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 343–368. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.043>
- Jiménez-Tototzintle, M., Ferreira, I. J., da Silva Duque, S., Guimarães Barrocas, P. R., & Saggiaro, E. M. (2018). Removal of contaminants of emerging concern (CECs) and antibiotic resistant bacteria in urban wastewater using UVA/TiO₂/H₂O₂ photocatalysis. *Chemosphere*, 210, 449–457. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.036>
- Jiménez, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: Productos farmaceuticos. *Revista Lasallista de Investigacion*, 8(2), 143–153. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2011.2120615>
- Kaboosi, K. (2017). The assessment of treated wastewater quality and the effects of mid-term irrigation on soil physical and chemical properties (case study: Bandargaz-treated wastewater). *Applied Water Science*, 7(5), 2385–2396. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0420-5>
- Kakhki, R. M., Nejati-Yazdinejad, M., & Kakeh, F. (2017). Extraction and determination of Rose Bengal in water samples by dispersive liquid–liquid microextraction coupled to UV–Vis spectrophotometry. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2518–S2522. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2013.09.020>
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., & Guwy, A. J. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*, 42(13), 3498–3518. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.026>
- Kassab, N. M., Singh, A. K., Kedor-Hackmam, E. R. M., & Santoro, M. I. R. M. (2005).



- Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 41(4), 507–513. <https://doi.org/10.1590/S1516-93322005000400014>
- Kuster, M., López de Alda, M. J., Hernando, M. D., Petrovic, M., Martín-Alonso, J., & Barceló, D. (2008). Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology*, 358(1–2), 112–123. <https://doi.org/10.1016/J.JHYDROL.2008.05.030>
- Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., & Matis, K. A. (2014). Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(2), 196–205. <https://doi.org/10.1002/jctb.4220>
- Li, H., Lin, Y., Guan, W., Chang, J., Xu, L., Guo, J., & Wei, G. (2010). Biosorption of Zn(II) by live and dead cells of *Streptomyces ciscaucasicus* strain CCNWHX 72-14. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1–3), 151–159. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.02.072>
- Li, X., Wang, W., Dou, J., Gao, J., Chen, S., Quan, X., & Zhao, H. (2016). Dynamic adsorption of ciprofloxacin on carbon nanofibers: Quantitative measurement by in situ fluorescence. *Journal of Water Process Engineering*, 9, e14–e20. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2014.12.006>
- Li, Z., Wang, Z., Wu, X., Li, M., & Liu, X. (2020). Competitive adsorption of tylosin, sulfamethoxazole and Cu(II) on nano-hydroxyapatitemodified biochar in water. *Chemosphere*, 240, 124884. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124884>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., ... Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473–474, 619–641. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.12.065>
- MAGAP. (2018a). FICHA DEL CULTIVO DE CAÑA DE AZÚCAR. Retrieved May 18, 2019, from <http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/cana-azucar>
- MAGAP. (2018b). FICHA DEL CULTIVO DE MAÍZ SECO DURO. Retrieved May 18, 2019, from <http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/maiz>
- Magdalia, G., & Rodríguez, P. (2015). *Gestión ambiental de aguas residuales industriales con mercurio proveniente de la minería aurífera a nivel mundial: Estado del arte* *Environmental management of industrial waste water with mercury from gold mining worldwide: State of art*.
- Martínez-Costa, J. I., Maldonado Rubio, M. I., & Leyva-Ramos, R. (2018). Degradation of emerging contaminants diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim and carbamazepine by bentonite and vermiculite at a pilot solar compound parabolic



collector. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.07.021>

Mestanza, M. (2012). *ESTUDIO DE MATERIALES ABSORBENTES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON COLORANTES* (UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID). Retrieved from <https://eprints.ucm.es/15692/1/T33799.pdf>

Ministerio del Ambiente. (2015). Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente. *Registro Oficial No. 387*, (097), 407. Retrieved from <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/ecu155128.pdf>

Mostafa, S., Korak, J. A., Shimabuku, K., Glover, C. M., & Rosario-Ortiz, F. L. (2014). *Relation between Optical Properties and Formation of Reactive Intermediates from Different Size Fractions of Organic Matter*. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1160.ch008>

Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, 73, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050>

Muñoz, M. C. (2007). REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO UNA MACRÓFITA ACUÁTICA (ELEOCHARIS ACICULARIS) MUERTA. Retrieved May 15, 2019, from <https://es.scribd.com/document/86658398/Remocion-de-Metales-Pesados-en-Aguas-Residuales>

Muralikrishna, I. V., Manickam, V., Muralikrishna, I. V., & Manickam, V. (2017). Wastewater Treatment Technologies. *Environmental Management*, 249–293. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811989-1.00012-9>

Nasiruddin Khan, M., & Farooq Wahab, M. (2007). Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.119>

Ordóñez Vinuesa, J. L., & Moreno Farfán, R. A. (2013). *Estudio del aprovechamiento de residuos orgánicos de cultivos de flores (tallos de rosa) como biosorbente de cadmio para el tratamiento de aguas residuales*. Retrieved from <https://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/4272>

Ortega, N., & Núñez, O. (2010). ADSORCIÓN DE ALDEHÍDOS INSATURADOS SOBRE TiO₂. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 3(1), 81–91. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627685008>

Palacio, D. A., Rivas, B. L., & Urbano, B. F. (2018). Ultrafiltration membranes with three water-soluble polyelectrolyte copolymers to remove ciprofloxacin from aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, 351, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.099>



- Parsons, S., Boxall, A., Sinclair, C., & Ramwell, C. (2008). *Pesticide Degradates of Concern to the Drinking Water Community Project #2938 Subject Area: High-Quality Water Web Report*. Denver.
- Pathrbe, M. D., Dubey, R. S., & Lataye, D. H. (2017). REMOVAL OF DIRECT RED 28 DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING SUGARCANE BAGASSE AS AN ADSORBENT. In *Smart Water Management*.
- Patiño, Y., Díaz, E., & Ordoñez, S. (2014). MICROCONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS: TIPOS Y SISTEMAS DE TRATAMIENTO. In *Avances en Ciencias e Ingeniería* (Vol. 5). Asturias.
- Patrolecco, L., Rauseo, J., Ademollo, N., Grenni, P., Cardoni, M., Levantesi, C., ... Caracciolo, A. B. (2018). Persistence of the antibiotic sulfamethoxazole in river water alone or in the co-presence of ciprofloxacin. *Science of The Total Environment*, 640–641, 1438–1446. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.06.025>
- Peña-Álvarez, A., & Castillo-Alanís, A. (2015). Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM). *TIP*, 18(1), 29–42. <https://doi.org/10.1016/J.RECQB.2015.05.003>
- Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., & Ormad, M. P. (2019). Corncobs as a potentially low-cost biosorbent for sulfamethoxazole removal from aqueous solution. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1673414>
- Peñafiel, María Eulalia, Vanegas, E., Bermejo, D., Matesanz, J. M., & Ormad, M. P. (2019). Organic residues as adsorbent for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution. *Hyperfine Interactions*, 240(1). <https://doi.org/10.1007/s10751-019-1612-9>
- Pérez-López, E. (2016). Quality control of water for human consumption in the region of the West in Costa Rica. *Tecnología En Marcha*, 29, 3–14. <https://doi.org/10.18845/tm.v29i3.2884>
- Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43(9), 2419–2430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.039>
- Quesada, I., Jáuregui, U., Wihelm, A. M., & Delmas, H. (2009). Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. In *Revista CENIC. Ciencias Biológicas* (Vol. 40). La Habana, Cuba: Centro Nacional de Investigaciones Científicas.
- Rajab, M., Heim, C., Greco, G., Helmreich, B., & Letzel, T. (2013). Removal of Sulfamethoxazole from Wastewater Treatment Plant Effluents by a Boron-doped Diamond Electrode. 1(3), 88–97. <https://doi.org/10.7726/ijeps.2013.1008>



- Ramalho, R. S. (Rubens S., Jiménez Beltrán, D., & Lora, F. de. (2007). *Tratamiento de aguas residuales*. Reverté.
- Ramos Olmos, R., Sepúlveda Marqués, R., & Villalobos Moreto, F. (2003). *El agua en el medio ambiente : muestreo y análisis*. Universidad Autónoma de Baja California.
- Rocha, B., Peralta, M. del R., & Zavala, F. (2015). REVISIÓN GLOBAL DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES PBDE Y EL CASO PARTICULAR DE MÉXICO. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 31(3), 311–320.
- Rodríguez, A., Letón, P., García, R., Dorado, M., Valiño, S., Fernández, V., & García, J. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*.
- Rodríguez Carranza, R. (2013). *VAM, vademécum académico de medicamentos*. McGraw-Hill.
- Rodríguez, P., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2013). *Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO₃ y H₂ O₂ sobre la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa*. 18.
- Shariati, F. P., Mehrnia, M. R., Salmasi, B. M., Heran, M., Wisniewski, C., & Sarrafzadeh, M. H. (2010). Membrane bioreactor for treatment of pharmaceutical wastewater containing acetaminophen. *Desalination*, 250(2), 798–800. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.044>
- Shen, W., Li, X., Lu, X., Guo, W., Zhou, S., & Wan, Y. (2018). Experimental study and isotherm models of water vapor adsorption in shale rocks. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 52, 484–491. <https://doi.org/10.1016/J.JNGSE.2018.02.002>
- Shimabuku, K. K., Kearns, J. P., Martinez, J. E., Mahoney, R. B., Moreno-Vasquez, L., & Summers, R. S. (2016). Biochar sorbents for sulfamethoxazole removal from surface water, stormwater, and wastewater effluent. *Water Research*, 96, 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.049>
- Silva, C. P., Jaria, G., Otero, M., Esteves, V. I., & Calisto, V. (2018, February 1). Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: Has a step forward already been taken? *Bioresource Technology*, Vol. 250, pp. 888–901. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.102>
- Solís-Castro, Y., Alberto Zúñiga-Zúñiga, L., Mora-Alvarado, D., & La, D. (2018). La conductividad como parámetro predictivo de la dureza del agua en pozos y nacientes de Costa Rica Conductivity as a predictive parameter of hardness in groundwater and spring water of Costa Rica. *Tecnología En Marcha*, 31(1), 35–46. <https://doi.org/10.18845/tm.v31i1.3495>
- Sophia A., C., & Lima, E. C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150, 1–17. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.12.026>



- Suárez Olivares, A., & Vera Vidal, V. (2011). Ciprofloxacin use and overuse. In *MEDISAN* (Vol. 15). Cuba: Centro Provincial de Información de Ciencias Médicas.
- Sun, Y., Yue, Q., Gao, B., Gao, Y., Xu, X., Li, Q., & Wang, Y. (2014). Adsorption and cosorption of ciprofloxacin and Ni(II) on activated carbon-mechanism study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 681–688. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.013>
- Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018). Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 122–126. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2018.05.010>
- Tait, K. (2015). *INDUSTRIA FARMACEUTICA*.
- Tejada, C., Quiñones, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes En Aguas: Metabolitos De Fármacos. *Universidad Militar Nueva Granada*, 1–48. <https://doi.org/10.18359/rfcb.341>
- Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R. D., & Buelna, G. (2017). Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, 224, 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.11.042>
- Toral, M. I., Lara, N., Tapia, A. E., Torres, C., & Richter, P. (2002). ESTUDIO ESPECTRAL Y DETERMINACIÓN SIMULTANEA DE SULFAMETOXAZOL Y TRIMETOPRIM POR ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA DIGITAL. *Boletín de La Sociedad Chilena de Química*, 47(3), 241–251. <https://doi.org/10.4067/S0366-16442002000300007>
- Toscano Morales, L. A. (2016). *Análisis de los parámetros y selección de hornos para la combustión de biomasa (aplicación a biomasa locales típicas)*.
- Vella, J., Busuttill, F., Bartolo, N. S., Sammut, C., Ferrito, V., Serracino-Inglott, A., ... LaFerla, G. (2015). A simple HPLC–UV method for the determination of ciprofloxacin in human plasma. *Journal of Chromatography B*, 989, 80–85. <https://doi.org/10.1016/J.JCHROMB.2015.01.006>
- Vilanova, R., Santín, I., & Pedret, C. (2017). Control en Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales: Estado actual y perspectivas. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial RIAI*, 14(4), 329–345. <https://doi.org/10.1016/J.RIAI.2017.09.001>
- Villanueva, A., & Flores, A. (2013). Tratamiento de aguas residuales domésticas mediante plantas macrófitas típicas en Los Altos de Jalisco, México. *Paakat Revista Tecnológica y Sociedad*, 5, 14.
- Villanueva, R. O. C. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa



- microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42(3), 131–143. Retrieved from <https://www.medigraphic.com/cgi-bin/new/resumen.cgi?IDARTICULO=10632>
- Vizcaíno, L., & Fuentes, N. (2015). BIOSORCIÓN DE Cd, Pb y Zn POR BIOMASA PRETRATADA DE ALGAS ROJAS, CÁSCARA DE NARANJA Y TUNA. In *Ciencia e Ingeniería Neogranadina* (Vol. 25). Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0124-81702015000100004&lng=en&nrm=iso
- Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71(1–2), 179–190. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00155-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00155-5)
- Voloshenko-Rossin, A., Gasser, G., Cohen, K., Gun, J., Cumbal-Flores, L., Parra-Morales, W., ... Lev, O. (2015). Emerging pollutants in the Esmeraldas watershed in Ecuador: discharge and attenuation of emerging organic pollutants along the San Pedro-Guayllabamba-Esmeraldas rivers. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 17(1), 41–53. <https://doi.org/10.1039/c4em00394b>
- Wu, S., Li, Y., Zhao, X., Du, Q., Wang, Z., Xia, Y., & Xia, L. (2015). Biosorption Behavior of Ciprofloxacin onto *Enteromorpha prolifera*: Isotherm and Kinetic Studies. *International Journal of Phytoremediation*, 17(10), 957–961. <https://doi.org/10.1080/15226514.2014.935288>
- Wu, S., Zhao, X., Li, Y., Zhao, C., Du, Q., Sun, J., ... Xia, L. (2013). Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chemical Engineering Journal*, 230, 389–395. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.06.072>
- Xu, B., Mao, D., Luo, Y., & Xu, L. (2011). Sulfamethoxazole biodegradation and biotransformation in the water–sediment system of a natural river. *Bioresource Technology*, 102(14), 7069–7076. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.04.086>
- Xu, X., Cheng, Y., Zhang, T., Ji, F., & Xu, X. (2016). Treatment of pharmaceutical wastewater using interior micro-electrolysis/Fenton oxidation-coagulation and biological degradation. *Chemosphere*, 152, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.100>
- Yargıç, A., Yarbay, R., Ozbay, N., & Önal, E. (2015). Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. *Journal of Cleaner Production*, 88, 152–159. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2014.05.087>
- Zhang, B., Han, X., Gu, P., Fang, S., & Bai, J. (2017). Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.022>
- Zhou, Y., Zhang, L., & Cheng, Z. (2015). Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 739–762. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2015.10.023>

ANEXOS

Gráficas de los coeficientes de correlación para el estudio cinético.

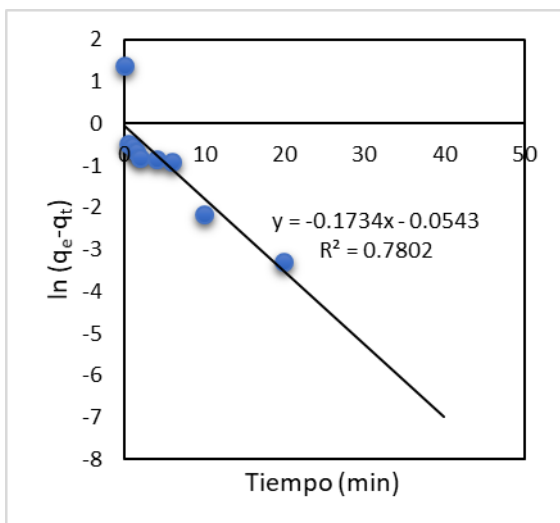


Figura 50: Pseudo Primer Orden lineal para CPX y bagazo de caña de azúcar.
Fuente: Autores

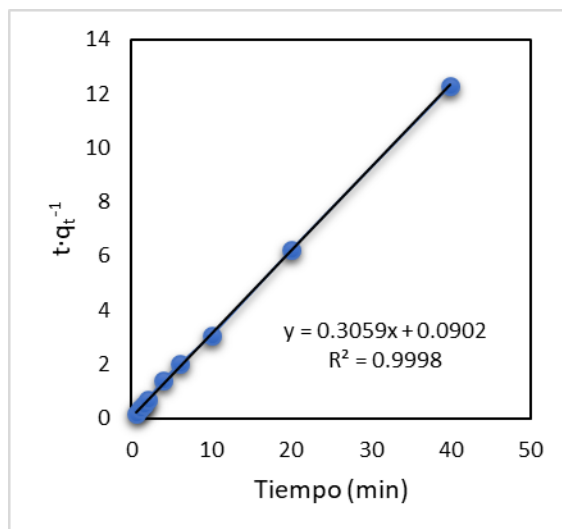


Figura 51: Pseudo Segundo Orden lineal para CPX y bagazo de caña de azúcar.
Fuente: Autores

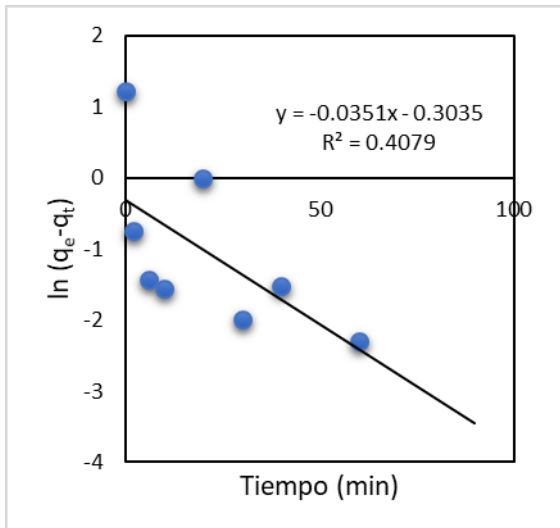


Figura 52: Pseudo Primer Orden lineal para CPX y mazorca de maíz.
Fuente: Autores

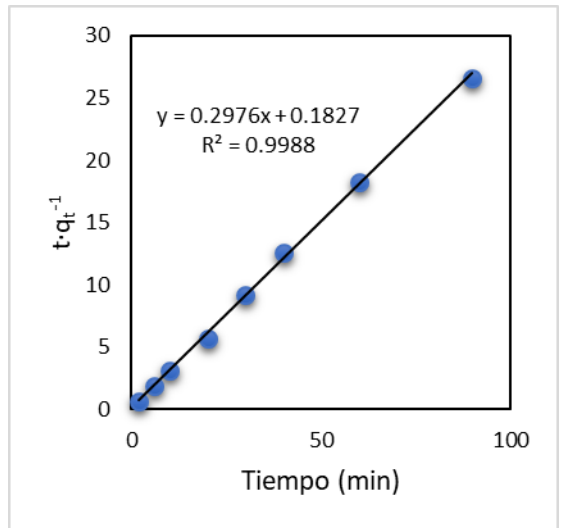


Figura 53: Pseudo Segundo Orden lineal para CPX y mazorca de maíz.
Fuente: Autores

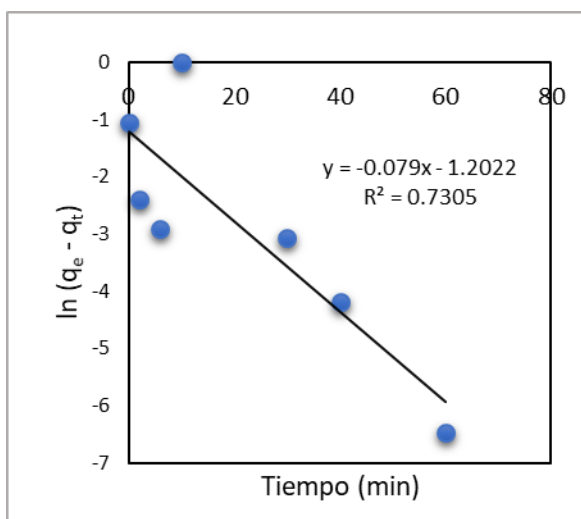


Figura 54: Pseudo Primer Orden lineal para SMX y bagazo de caña de azúcar.
Fuente: Autores

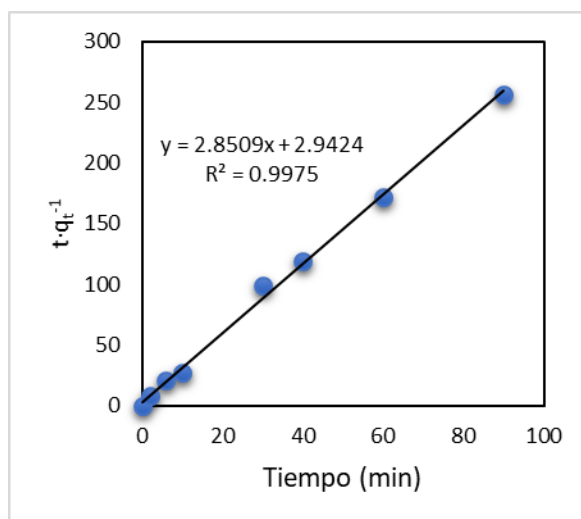


Figura 55: Pseudo Segundo Orden lineal para SMX y bagazo de caña de azúcar.
Fuente: Autores

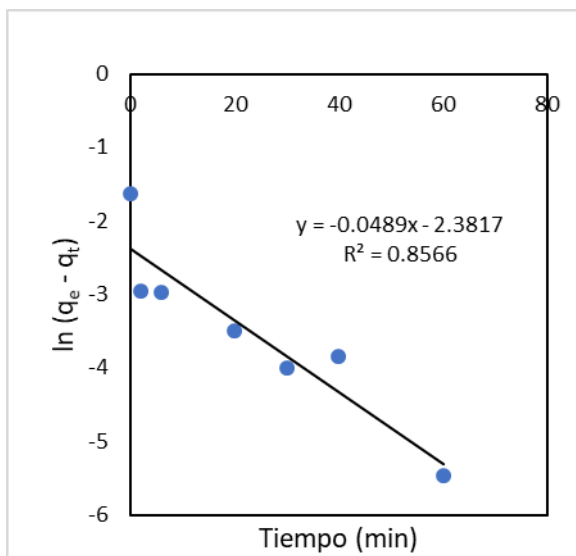


Figura 56: Pseudo Primer Orden lineal para SMX y tusa de maíz.
Fuente: Autores

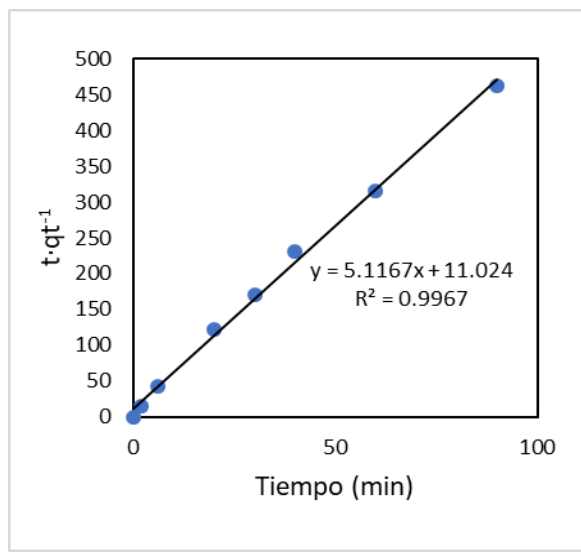


Figura 57: Pseudo Segundo Orden lineal para SMX y tusa de maíz.
Fuente: Autores

Gráficas de los coeficientes de correlación para el estudio de equilibrio

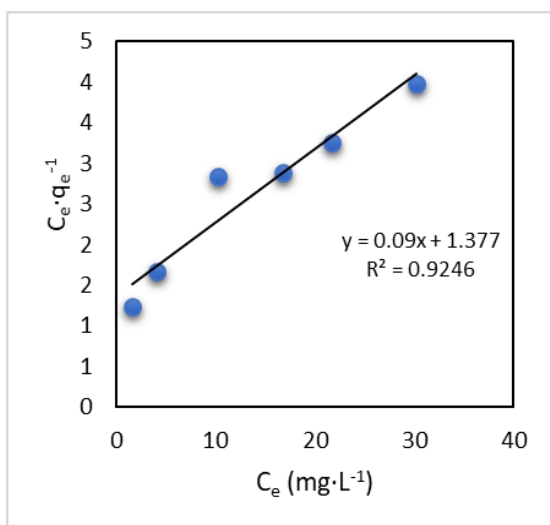


Figura 58: Isoterma lineal de adsorción de Langmuir para CPX con bagazo de caña a 20°C.
Fuente: Autores.

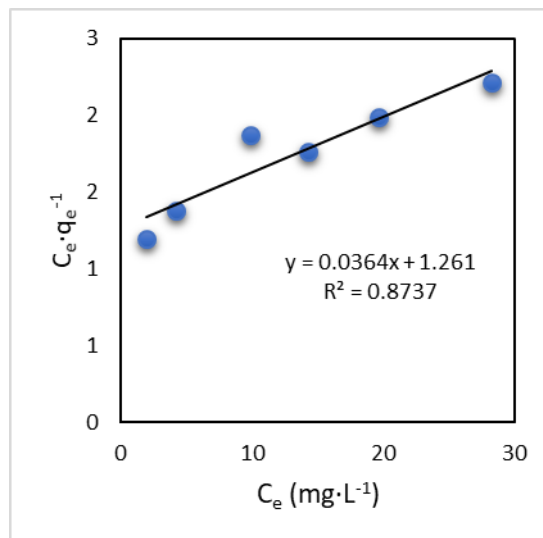


Figura 59: Isoterma lineal de adsorción de Langmuir para CPX con tusa de maíz a 20°C.
Fuente: Autores.

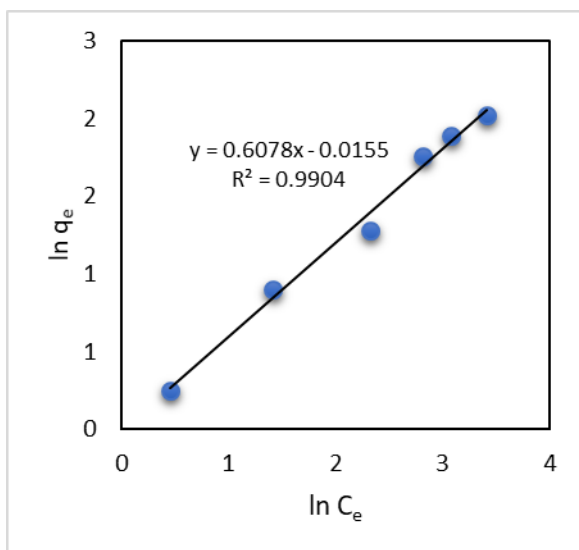


Figura 60: Isoterma Lineal de Adsorción de Freundlich para CPX con bagazo de caña a 20°C.
Fuente: Autores.

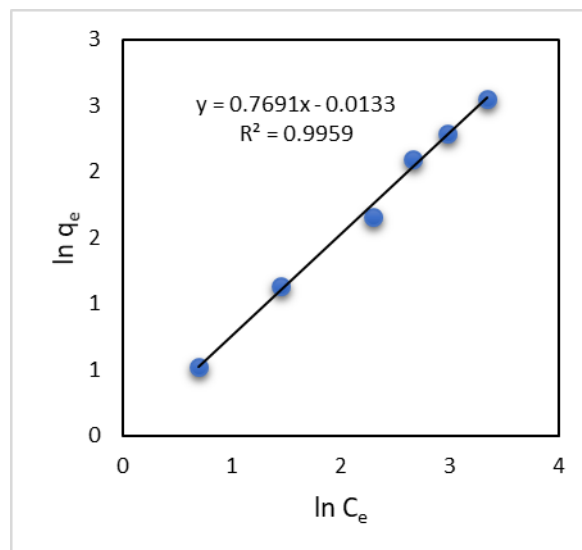


Figura 61: Isoterma Lineal de adsorción de Freundlich para CPX con tusa de maíz a 20°C.
Fuente: Autores.

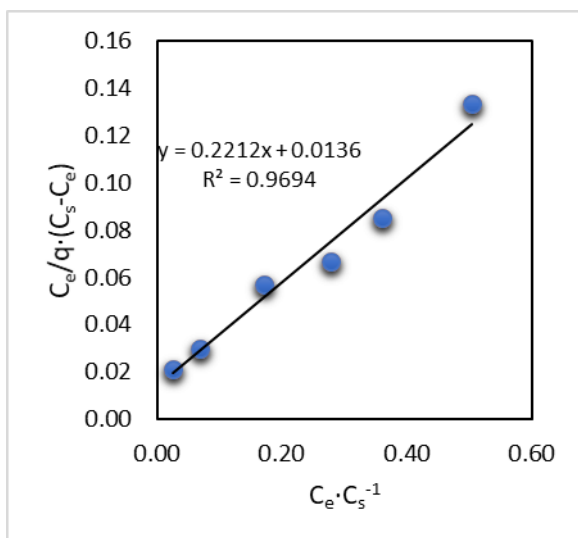


Figura 62: Isoterma Lineal de Adsorción de BET para CPX con bagazo de caña a 20°C.
Fuente: Autores.

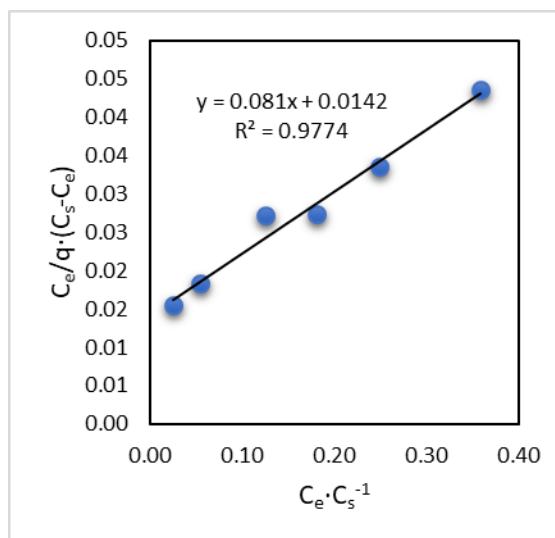


Figura 63: Isoterma Lineal de Adsorción de BET para CPX con tusa de maíz a 20°C.
Fuente: Autores.

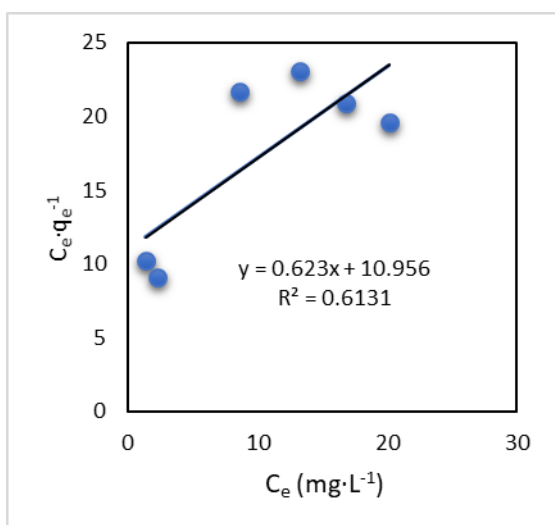


Figura 64: Isoterma lineal de adsorción de Langmuir para SMX con bagazo de caña a 20°C. Fuente: Autores

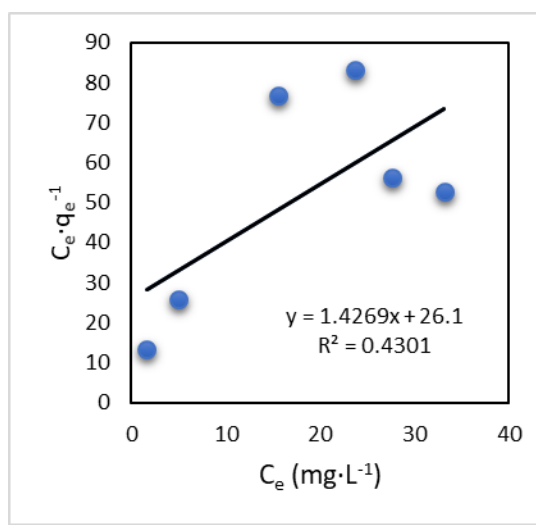


Figura 65: Isoterma lineal de adsorción de Langmuir para SMX con tusa de maíz a 20°C.
Fuente: Autores

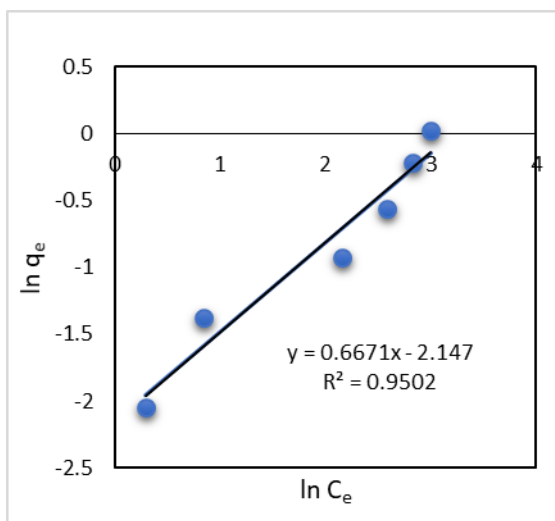


Figura 66: Isoterma Lineal de adsorción de Freundlich para SMX con bagazo de caña a 20°C.
Fuente: Autores

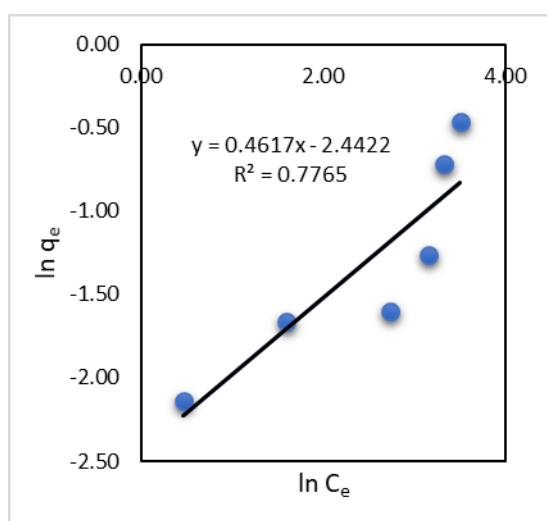


Figura 67: Isoterma Lineal de adsorción de Freundlich para SMX con tusa de maíz a 20°C.
Fuente: Autores

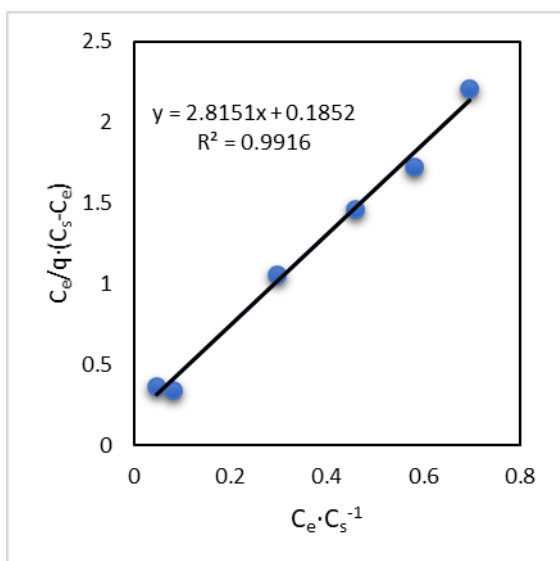


Figura 68: Isoterma Lineal de Adsorción de BET para SMX con bagazo de caña a 20°C.
Fuente: Autores

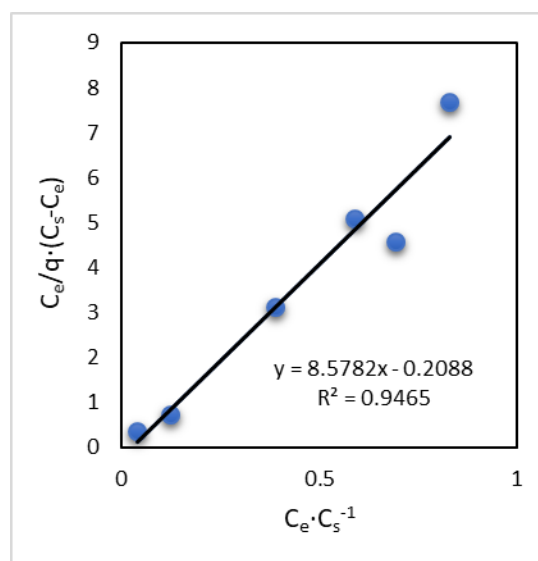


Figura 69: Isoterma Lineal de Adsorción de BET para SMX con tusa de maíz a 20°C.
Fuente: Autores

Las Figuras 58, 59, 60, 61, 62, y 63 muestran los ajustes lineales a los modelos de Langmuir, Frenudlich y BET, como se aprecia el mejor ajuste corresponde a modelo BET con el fármaco SMX